



***Facultad  
de  
Ciencias***

**ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LAS  
PROPIEDADES DE LOS POLARONES  
MEDIANTE EL USO DE SIMULACIONES DE  
SEGUNDOS PRINCIPIOS**

**(Fundamental Study of the Polaron's  
Properties by using Second Principles  
Simulations)**

**Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al**

**GRADO EN FÍSICA**

**Autor: Jorge Estrada Álvarez**

**Director: Pablo García Fernández**

**Septiembre - 2018**

### Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer la enorme dedicación de mi director de trabajo D. Pablo García Fernández, que ha sido un gran guía durante la realización de esta investigación, planteándome las preguntas que, a la postre, han sido claves para la obtención de los resultados mostrados aquí.

También estoy agradecido al profesor D. Jose Antonio Aramburu-Zabala Higuera, no solo por ser la primera persona en ayudarme cuando recurrí a él para la realización de este trabajo, sino también por sus clases de física del estado sólido, en las que descubrí la importancia de la física de materiales y en las que me enseñó toda clase de conceptos que han sido muy útiles para la realización de este trabajo. Y reconozco a D. Javier Junquera Quintana por abrirme las puertas a la realización de un trabajo en el ámbito de las simulaciones computacionales.

Además, quiero mencionar a la profesora Brenda Rubenstein, por la estancia de verano en la Universidad de Brown, una estancia en la que pude profundizar en otros temas de investigación punteros.

Y finalmente, estoy especialmente agradecido a D. Emilio Seoane Losa, cuya motivación, sin ningún lugar a dudas, fue la que me llevó a entrar en este Grado en Física, un grado que ahora termino con este trabajo. Nada de esto habría sido posible sin tu enorme interés y vocación.

¡Muchas Gracias!

## Resumen

En este trabajo se realiza un estudio fundamental de las propiedades de un polarón pequeño de Holstein. Los polarones se definen como aquellas cuasi-partículas formadas por una carga electrónica localizada, acompañada por una distorsión de la geometría de un material. Además, estas cuasi-partículas intervienen en múltiples aplicaciones de interés tecnológico y fundamental.

Para llevar a cabo el estudio, se emplean simulaciones computacionales de segundos principios, implementadas en la herramienta SCALE-UP. Estos métodos, que caracterizan las interacciones dentro de un determinado material en base a un número reducido de parámetros, y que son muy eficientes desde el punto de vista del tiempo de cálculo, resultan idóneos para la descripción de los polarones.

A lo largo del trabajo, se identifica el mecanismo físico responsable de la formación de polarones como el acoplamiento electrón-red, un concepto que se ilustra, a modo introductorio, con la distorsión Peierls de una cadena unidimensional. Tras ello, se realiza una descripción de la estructura de los polarones en una red cristalina, prestando atención a la localización del electrón de dopado, la distorsión de la geometría de la red y el cambio de energía asociado a la formación de un polarón, junto con los diagramas de densidades de estados electrónicos, que permiten entender este cambio.

Tras ello, se determinan, a través de dos métodos diferentes, uno de ellos desarrollado en este trabajo, las barreras de formación y de difusión de los polarones. Y también se analiza como varían las propiedades del polarón y de su difusión con respecto a los tres parámetros con los que se han caracterizado las interacciones del sistema, dando las condiciones necesarias para la formación de esta cuasi-partícula, y distinguiendo la existencia de estados estables y metaestables.

**Palabras clave:** Polarón, simulación de segundos principios, polarón de Holstein, acoplamiento electrón-red, energía de ligadura, barrera de difusión.

## Summary

A fundamental study of a small Holstein polaron's properties is carried out in this project. A polaron is defined as a quasiparticle consisting of a localized charge excess followed by a distortion in a material's geometry. They are interesting as they play a key role in several technological and fundamental applications.

To do it, second principles simulations are used, as implemented in the SCALE-UP tool. Those methods, characterizing the interactions inside a material after a reduced set of parameters, have a great efficiency, according to the computing time, and thus they are ideal for polaron's description.

In this project, the electron-lattice coupling is found to be the physical mechanism giving rise to polaron's formation, so this concept is illustrated, in an introductory way, with a Peierls distortion phenomena. Then, the polaron's structure in a crystal is described, paying attention to the doping electron's localization, the geometry distortion and the energy shift when a polaron is formed. Diagrams of the electronic state's densities are also used to explain this energy shift.

Afterward, two different methods, one of them developed during this project, are employed to study the polaron's formation and diffusion barriers. The way in which the polaron's properties depend on the three parameters chosen to characterize the system's interactions is studied, and the requirements for a polaron to be formed are given, distinguishing both stable and metastable states.

**Key words:** Polaron, second principles simulation, Holstein polaron, electron-lattice coupling, polaron's binding energy, diffusion barrier.



# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Concepto de polarón . . . . .	1
1.2	Aplicaciones tecnológicas relacionadas con los polarones . . . . .	4
1.3	Caracterización experimental . . . . .	4
1.4	Simulaciones computacionales . . . . .	5
1.5	Objetivos . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Métodos computacionales</b>	<b>8</b>
2.1	Aproximación adiabática y superficie de energía potencial . . . . .	8
2.2	Primeros principios . . . . .	8
2.3	Segundos principios . . . . .	9
2.4	Aproximaciones adicionales . . . . .	13
2.5	Algoritmo . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Distorsión Peierls</b>	<b>16</b>
3.1	Parámetros del sistema . . . . .	16
3.2	Análisis de resultados . . . . .	17
3.2.1	Bandas electrónicas y densidad de estados . . . . .	17
3.2.2	Curvas de energía . . . . .	19
3.2.3	Diagrama de fases . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Polarones en un sistema cúbico</b>	<b>21</b>
4.1	Parámetros del sistema . . . . .	21
4.2	Análisis de resultados . . . . .	22
4.2.1	Propiedades generales . . . . .	22
4.2.2	Dependencia de las propiedades generales con los parámetros del sistema . . .	25
4.2.3	Barreras de difusión . . . . .	29
4.2.4	Dependencia de las barreras de difusión con los parámetros del sistema . . . .	30
4.2.5	Barrera de formación . . . . .	32
4.2.6	Descenso restringido: más allá del <i>linear path</i> . . . . .	32
4.2.7	Convergencia de los resultados . . . . .	33
4.2.8	Interacciones electrostáticas . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Discusión</b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>Apéndice: Implementación y código Python</b>	<b>47</b>



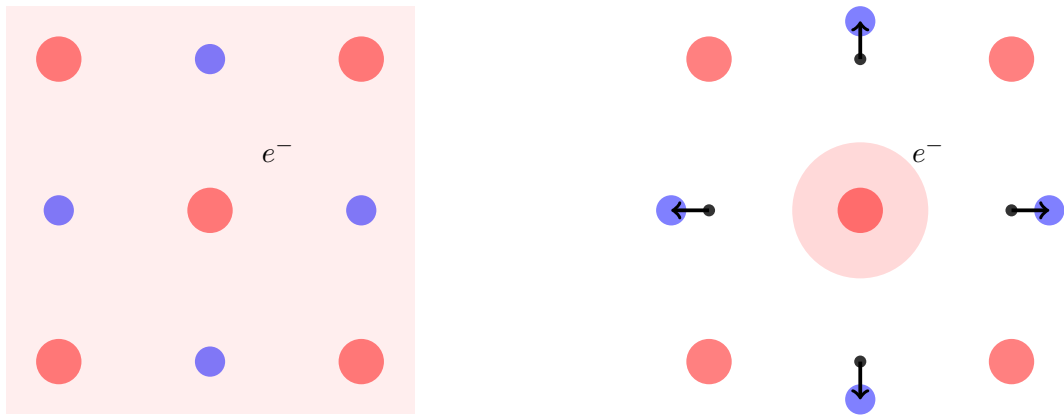
# 1 Introducción

En esta sección se introducirá el concepto de polarón, sobre el que versa el resto del trabajo. Así, se comenzará por dar una idea intuitiva de los polarones, a través de las interacciones entre una red cristalina y un electrón extra, para luego pasar a los dos casos límites en los que se realiza el estudio de los mismos, distinguiendo los polarones de Fröhlich y los polarones de Holstein. Estos polarones intervienen en distintas aplicaciones tecnológicas, que actúan como motivación del trabajo, y que por ello se mencionarán también en este capítulo.

Tras ello, por una cuestión de completitud, se dará una visión sobre los distintos experimentos que caracterizan los polarones, y que ponen de manifiesto la necesidad de las simulaciones computacionales en el estudio de los polarones, como se describe a continuación. Y se terminarán dando los objetivos del presente trabajo, centrado en la comprensión de los polarones de Holstein.

## 1.1 Concepto de polarón

Se puede comenzar por ilustrar el concepto de polarón, considerando para ello una estructura cristalina [1] en la que se introduce un electrón de dopado, respecto de la configuración fundamental -el mismo concepto se aplica en el caso de un hueco- [2]. Se pueden dar dos escenarios: en el primero de ellos, el electrón se deslocaliza en toda la estructura cristalina, como ocurre en los metales, mientras que en el segundo caso se localiza en torno a una determinada posición. En este segundo caso, en una idea un tanto simplista, los demás iones de la red se verán *atraídos* o *repelidos* [3] por el exceso de carga, dando lugar a una distorsión de la estructura cristalina y a la estabilización de la carga localizada. Ambos escenarios se comparan en la figura 1:



(a) El electrón se deslocaliza en toda la estructura, como ocurre en un metal.

(b) El electrón se localiza, causando una distorsión en la estructura cristalina -polarón-.

**Figura 1:** Figura utilizada para ilustrar el concepto de polarón, con los dos posibles escenarios cuando se introduce un electrón extra  $e^-$  en una estructura cristalina -técnicamente, es una estructura bidimensional, con una celda primitiva cúbica, como se vería al rotar esta figura  $45^\circ$  -.

En este trabajo se considerará el segundo escenario, de la figura 1(b). En él, la localización de la carga solo se puede explicar en base a la distorsión de la red y a una rotura de la simetría del sistema, pues en caso contrario no se verificaría el teorema de Bloch [1] -la densidad de carga no sería compatible con la periodicidad del sistema-. Pero tampoco se puede explicar la distorsión de la estructura cristalina de no ser por la presencia de un exceso de carga, que ejerce una influencia sobre los demás iones. Es por ello que, dada la dependencia entre el electrón confinado y la distorsión de la red, los dos componentes se deben tratar de una forma conjunta, definiendo una nueva cuasi-partícula<sup>1</sup>: **el polarón** [5, 6, 7].

<sup>1</sup>Es común la definición de cuasi-partículas en la física del estado sólido, introduciendo una entidad abstracta que permite simplificar el estudio de las interacciones entre componentes de un material. Otros ejemplos de cuasi-partículas conocidas serían los fonones, los excitones o los plasmones [4].

Como se ha dicho, este mismo concepto se puede generalizar al caso de un hueco, es decir, a la ausencia de un electrón respecto de la configuración fundamental del sistema. Además, y aunque en este trabajo se considerará una estructura de tipo Perovskita, en concreto, una modificación asociada al trióxido de wolframio  $\text{WO}_3$ , los polarones no están restringidos a este tipo de sistemas [8], sino que pueden aparecer en otros materiales, incluyendo compuestos orgánicos o gases de electrones bidimensionales, estudiados hoy en día en relación con nuevos dispositivos electrónicos [9].

Los polarones se clasifican de acuerdo con la localización del exceso de carga asociado a esta cuasi-partícula, distinguiendo dos casos límites [2]: los polarones de Fröhlich, con una menor localización de dicha carga, y los polarones de Holstein, con una mayor localización.

Además de la localización, existe otra magnitud esencial con la que caracterizar los polarones, con su energía de ligadura  $E_{lig}$ , de modo que si  $E_{lig} > 0$  se tiene un estado polarónico estable [2]. Si  $E_0$  es la energía de la red sin perturbar, con electrón extra, y  $E_1$  es la energía del sistema con un polarón, se define la energía de ligadura como:

$$E_{lig} = E_0 - E_1 \quad (1)$$

Es común considerar que los polarones de Fröhlich tienen menores energías de ligadura que aquellos de Holstein [5], si bien no es esta la magnitud principal que permite distinguir entre los dos casos límites de polarón.

**Polarones de Fröhlich.** Los polarones de Fröhlich se caracterizan por una distribución del exceso de carga en una región con un radio característico  $l$  mucho mayor que la celda unidad del sistema  $a$ , es decir,  $l \gg a$ , con una distorsión de largo alcance que permite trabajar en la aproximación de continuo, obviando los detalles de la estructura a nivel atómico [2, 6].

Con ello, se introduce un Hamiltoniano de Fröhlich [5], que describe la interacción entre el electrón extra y los fonones de la red. En concreto, se considera un electrón en una banda de conducción parabólica, con una masa efectiva  $m_b$ , además de la frecuencia del fonón longitudinal óptico  $\omega_{LO}$ , si bien existen modelos más detallados que incluyen mayor número de fonones. Además, se supone un medio polarizable, con unas constantes dieléctricas electrónicas  $\varepsilon_\infty$  para una frecuencia por encima de  $\omega_{LO}$  y  $\varepsilon$  para un campo estático. Esta información del sistema se combina en la constante de acoplamiento de Fröhlich, una cantidad adimensional definida como [5]:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{m_b \cdot c^2}{2 \cdot \hbar \cdot \omega_{LO}}} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (2)$$

Es común considerar que la aproximación de Fröhlich es válida para valores pequeños de  $\alpha$ , es decir,  $\alpha \lesssim 10$ , algo que resulta lógico si se tiene en cuenta que, en este modelo, la energía de ligadura  $E_{lig}$  viene determinada por la constante de acoplamiento [5].

Estos polarones se pueden mover a través de la red cristalina [10], con una determinada conductividad, haciendo que surjan fenómenos de transporte en presencia de un campo eléctrico. El transporte será similar al de un electrón libre, con la única consideración de que, en este caso, los portadores arrastran consigo una perturbación de la red, lo que aporta una mayor inercia al movimiento. El comportamiento se modeliza *como si* los polarones se movieran con una masa efectiva  $m^*$  mayor que la del electrón en la banda, con  $m^* \simeq m_b \cdot (1 + \alpha/6)$  en primera aproximación [5, 11].

Se tiene, por lo general, un transporte coherente, en el que el recorrido libre medio es mayor que el tamaño del polarón [2]. De hecho, es este recorrido libre medio el que marca la movilidad  $\mu$  del polarón, que se ve afectada por las *colisiones* con los fonones, dando lugar a una  $\mu$  que disminuye, de forma exponencial, con la temperatura.

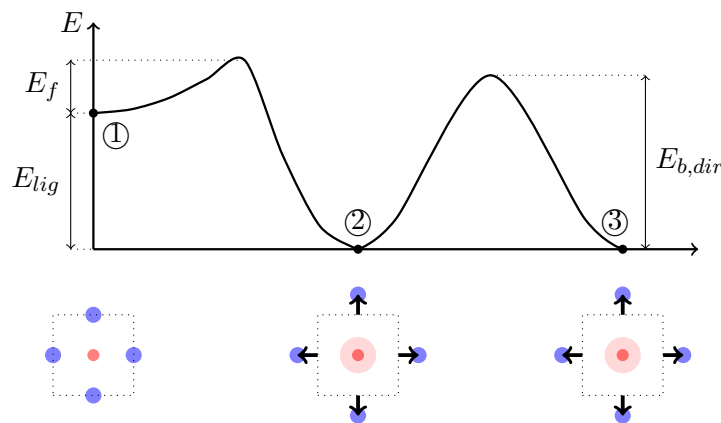


**Polarones de Holstein.** El otro caso límite es el de los polarones de Holstein [2, 5], que tienen una carga extra localizada en una región con un radio típico  $l$  del mismo orden de magnitud que la celda unidad  $l \sim a$ . Se tiene así un escenario opuesto a los ya descritos polarones de Fröhlich, en el que ya no resulta válida la aproximación de continuo. De hecho, se deberán considerar los componentes del sistema con un mayor grado de detalle, a través de las interacciones entre sus núcleos y electrones, y partiendo para ello de la aproximación adiabática [12], tal y como se describe en el capítulo 2, sobre métodos computacionales. En particular, se puede adelantar que son los polarones de Holstein los que se estudiarán a lo largo de este trabajo.

Además, aunque por regla general los polarones de Holstein sufren un mayor confinamiento que aquellos de Fröhlich, no serán inamovibles [13], sino que pueden realizar saltos entre posiciones equivalentes de la red cristalina [14], en un fenómeno conocido como difusión incoherente [2]. Dichos saltos se apoyan tanto en las vibraciones de la red cristalina como en el efecto túnel. Las primeras se caracterizan por la activación de una serie de fonones, con una determinada energía, y que producen un movimiento de los núcleos que favorece el paso de la carga a una posición equivalente. Los segundos serían los saltos por efecto túnel, una propiedad puramente cuántica, en la que el polarón conmutaría entre dos posiciones de igual energía. Combinaciones de estos dos efectos son también posibles, con unos fonones que, primero, rebajan la energía de confinamiento del electrón, que termina saltando a través del efecto túnel.

Así, dado que el número de fonones aumenta con la temperatura  $T$ , siguiendo la estadística de Bose, o una ley exponencial de tipo Arrhenius para  $T$  suficientemente grandes, es de esperar que la movilidad  $\mu$  de estos polarones aumente con la temperatura [13]. Además, se trata de un transporte incoherente, por regla general, con un recorrido libre medio similar al tamaño del polarón, y con unas movilidades  $\mu$  inferiores a las de los polarones de Fröhlich. También cambia el papel de los fonones, que generalmente ahora favorecen los saltos del polarón.

El estudio completo de los saltos de los polarones es una materia complicada, si bien se pueden obtener ciertos resultados cualitativos a través del concepto de barrera de difusión. Se define así  $E_{b,dir}$  como la energía que se debe aportar al sistema para el paso entre dos configuraciones equivalentes [15, 16], con el polarón desplazándose según una dirección  $dir$ . Es común caracterizar las barreras de difusión según diferentes direcciones [8], que dependerán de la simetría del sistema estudiado.



**Figura 2:** Las barreras con las que se caracterizan los polarones de Holstein, de una forma esquemática, en la que se muestran las energías  $E$  correspondientes a distintas configuraciones. Se parte de una configuración en una red perfecta ①, que luego se distorsiona para dar lugar a un polarón, con la carga localizada ②. La diferencia entre sus energías da la energía de ligadura  $E_{lig}$ . Además, para la formación del polarón se deberá superar una barrera de potencial, con una energía de formación  $E_f$ . Por otro lado, una vez se está en la configuración de polarón ②, se puede pasar a otra configuración equivalente, con la carga localizada en otro punto de la red cristalina ③, para lo cual se debe superar una barrera de difusión  $E_{b,dir}$ , que depende de la dirección  $dir$  en la que se produzca el salto.

Por otro lado, el concepto de barrera se generaliza también a la formación del polarón [2], introduciendo la barrera de formación  $E_f$ . Esta es la energía que se debe aportar a la red cristalina sin distorsionar para que en ella se forme un polarón, en un análogo con la energía de activación que se considera en las reacciones químicas. Tanto la barrera de difusión como la de formación se ilustran en la figura 2, de la página anterior.

**Bipolarones** Finalmente, se destaca la existencia de bipolarones, otro tipo de cuasi-partícula formada por dos electrones -o huecos- junto con la distorsión originada en la red cristalina, mayor que en el caso de un único polarón. La interacción entre los dos electrones extra aumenta la energía del sistema, existiendo ciertas condiciones para la formación de un bipolarón [2, 5]. No obstante, los bipolarones no son el objeto de estudio de este trabajo, por lo que no se considerarán en mayor profundidad.

## 1.2 Aplicaciones tecnológicas relacionadas con los polarones

Una vez se ha introducido el concepto de polarón, cabe mencionar tres aplicaciones tecnológicas en las que estas cuasi-partículas juegan un papel esencial.

La primera aplicación es la de los memristores, un componente eléctrico análogo a la resistencia, el condensador y la autoinducción, y que verifica la relación  $v = \mathcal{R}(q) \cdot i$  entre el voltaje  $v$  y la intensidad  $i$ , con una memristancia  $\mathcal{R}(q)$  que depende de la carga del sistema [17]. De este modo, un sistema en el que se formen polarones puede utilizarse para la construcción de un memristor funcional [18], con una conductividad que depende del número de polarones que se formen, y, por ende, de la carga  $q$  del sistema. Los memristores tienen potenciales aplicaciones en dispositivos de memoria [17].

La segunda aplicación es en baterías, donde la formación de polarones puede dar lugar a una conductividad eléctrica que reduce el rendimiento de estos dispositivos [15]. Así, se buscarían materiales cuyos productos de descarga presenten bajas conductividades polarónicas, sin que el rendimiento de la batería disminuya con su uso.

Y la tercera aplicación es la superconductividad [1], con la que explicar las propiedades de los superconductores de tipo II o de alta temperatura crítica  $T_c$ . Hasta el momento, la teoría BCS -por las siglas de Bardeen, Cooper y Schrieffer- permite explicar la superconductividad tipo I en base a los pares de Cooper, si bien no se adapta a los superconductores de tipo II, para los que se han propuesto modelos basados en una conductividad de bipolarones [19].

Estos modelos presentan distintos enfoques según el tipo de ligadura, a través de las aproximaciones de Fröhlich [20] o de Holstein [19], postulando un hamiltoniano simplista con el que caracterizar el acoplamiento electrón-red y la formación de bipolarones. Los modelos de bipolarones permiten caracterizar las propiedades del superconductor, incluyendo su temperatura crítica  $T_c$ , si bien poseen limitaciones, en especial, debidas a la falta de realismo con que caracterizan las interacciones del sistema.

De este modo, aunque estas aplicaciones no se aborden de forma directa en este trabajo, es importante mencionarlas, pues constituyen la motivación de este trabajo. De hecho, la ya vigencia de estos temas, junto con el desarrollo que podrían experimentar en el futuro, justifica la elección de los polarones como el tema sobre el que realizar este trabajo.

## 1.3 Caracterización experimental

Existen multitud de evidencias experimentales de la existencia de polarones. En general, los experimentos que estudian las propiedades asociadas a los polarones se agrupan en dos categorías, primero, los que estudian sus propiedades ópticas [21, 22], y segundo, los que estudian sus propiedades eléctricas [23].

**Propiedades ópticas.** Respecto a la primera categoría, es común estudiar la absorción óptica [11] de aquellos sistemas de polarones, utilizando una iluminación ultravioleta para inducir la formación de estados polarónicos en diferentes materiales [21, 22]. Así, se tendrán unas determinadas regiones de absorción, típicamente en la región del infrarrojo cercano, y que se observan bien con la medida de un espectro de absorción o bien con la conductividad eléctrica asociada a estas frecuencias. Las energías de cada transición tienen que ver con las energías de los nuevos estados electrónicos que surgen con la deformación de la red -no confundir con la energía de ligadura  $E_{lig}$ -, con transiciones desde los nuevos estados hasta la banda de conducción en el caso de un polarón con un electrón extra. Por otro lado, estos experimentos proporcionan información sobre el tiempo de vida de los polarones [22], desde que se induce su formación hasta que decaen sus propiedades ópticas.

Los experimentos de propiedades ópticas se complementan con modelos teóricos, algunos de los cuales proporcionan expresiones para la absorción, pero solo bajo la aproximación de ligadura débil o de Fröhlich [24, 25]. En otros escenarios, se emplean simulaciones computacionales para dar las energías de ligadura del polarón. Y también se recurre a otros modelos, de tipo hidrogenoide [21], cuando se tienen distintos niveles de energía; o de coordenada configuracional, lo cual permite explicar la posterior re-emisión de fotones, en un fenómeno de tipo luminiscencia [26].

Desde otra perspectiva, están los experimentos de resonancia ciclotrón [27], en los que se mide la absorción en presencia de un campo magnético [11]. Se tendrá una absorción para la frecuencia -o las frecuencias- de ciclotrón, dependientes del campo aplicado, y que, nuevamente, toman sus valores típicos en el infrarrojo. Usando la aproximación de Fröhlich, el espectro sirve para determinar la masa efectiva  $m^*$  de los portadores.

**Propiedades eléctricas.** Otros experimentos miden la conductividad eléctrica [23] asociada a la movilidad  $\mu$  de estos polarones, y que resulta importante en semiconductores y aislantes. La conductividad se estudia para bajas frecuencias, al contrario de lo que se hacía en el estudio de las propiedades ópticas. También es común completar estos experimentos con modelos teóricos, que expliquen las causas de la difusión, y que llevan a estimaciones del tamaño de los polarones y sus energías de ligadura.

**Resultados globales.** Resumiendo, se advierte como los resultados de estos experimentos son, en general, insuficientes para comprender la dinámica de los polarones, al menos con el grado de detalle que se pretende en este trabajo. La principal dificultad radica en la necesidad de suponer un modelo límite, como el de los polarones de Fröhlich, con el que poder interpretar los resultados. De este modo, se tiene una información limitada de los polarones, en la que algunas de las propiedades de interés, como la distribución del exceso de carga, no se observan de forma directa.

Por otro lado, es común que los resultados experimentales se contrasten con simulaciones de primeros principios [21, 22], asegurándose de que las propiedades observadas se deben a la existencia de polarones, y no a las impurezas que el material estudiado pueda contener.

## 1.4 Simulaciones computacionales

Las simulaciones computacionales proporcionan una nueva perspectiva desde la que estudiar la física de los materiales, incluyendo las propiedades de los polarones. Es común que estas simulaciones empleen métodos de primeros principios [15, 28, 29, 16, 30], en especial la teoría del funcional de la densidad DFT, descrita en la sección 2.2.

No obstante, estos métodos son computacionalmente costosos, lo que lleva a un límite sobre el tamaño de los sistemas que se pueden simular en un tiempo *razonable*, y que por lo general contienen cientos de átomos [15, 29] o incluso miles [31]. Estos tamaños podrían ser suficientes para analizar gran parte de las propiedades físicas de un material, pero no para aquellas en las que intervienen los polarones. Incluso en los polarones de Holstein, con una mayor localización del exceso de carga, es

sabido que la distorsión de la red se extiende a varias celdas unidad [2], un efecto que sería difícil de observar en una simulación de primeros principios, con un sistema de tamaño limitado.

También es posible compensar el efecto de realizar las simulaciones en un sistema de tamaño reducido con el uso de ciertos métodos semi-empíricos, si bien su uso no está bien contrastado. Por ejemplo, es posible extrapolar la energía  $E_{lig}$  del polarón en un sistema real ajustando los resultados que se obtienen para tres sistemas de distintos tamaños finitos [28]. Otros intentos para capturar las interacciones de largo alcance emplearían un potencial de interacción electrón-red, analizado sobre la red recíproca, y que añadiría una nueva contribución a la energía total [28, 29].

Desde el punto de vista de los resultados, las simulaciones de primeros principios permiten predecir parte de las propiedades de los polarones, si bien existen otras propiedades para las cuales los cálculos se encuentran más limitados. Este es el caso de la movilidad  $\mu$ , cuando las simulaciones predicen unos valores diferentes a las dadas por los experimentos de laboratorio [16]. Ni siquiera es posible afirmar si esta discrepancia se debe a los propios métodos de primeros principios, al tamaño finito de los sistemas o a los modelos que se emplean para trasladar los resultados de estas simulaciones en una magnitud directamente medible como es la movilidad.

En síntesis, se observa como, aunque los métodos computacionales complementan la visión ofrecida por los experimentos, las técnicas de primeros principios son insuficientes para caracterizar la física de los polarones, un problema que requiere simulaciones en sistemas con un mayor número de átomos.

## 1.5 Objetivos

La meta fundamental de este trabajo es comprender la física subyacente al concepto del polarón, es decir, como las diversas interacciones entre los componentes de un sistema material dan lugar a la formación de esta cuasi-partícula.

En este sentido, y dadas las limitaciones de los experimentos sobre polarones, será imprescindible el uso de las simulaciones computacionales. En particular, se recurrirá a los métodos de segundos principios [32], descritos en la sección 2.3, y que, al presentar una mayor eficiencia computacional que los primeros principios, permitirán extender las simulaciones a sistemas de mayor tamaño. Se puede entender que el uso y el consiguiente desarrollo de las técnicas de segundos principios constituye otra de las metas de este trabajo.

Una de las principales características de los métodos de segundos principios es que permiten caracterizar las interacciones entre los componentes de un material en base a un número finito de parámetros, obteniendo así unos modelos generales, que posteriormente podrían aplicarse a sistemas físicos particulares. En ese caso, bastaría con determinar los valores de los parámetros a partir de simulaciones de primeros principios, algo que, no obstante, excede los límites de este trabajo.

Los cálculos se restringirán a los polarones de Holstein, aquellos que tienen una mayor localización del exceso de carga, y que por ello resultan más sencillos de simular. Además, con ellos se explotarán mejor las capacidades de los métodos de segundos principios, que resultan idóneos para describir las interacciones entre los componentes de un sistema material con el grado de detalle que se requiere en los polarones de Holstein.

Por otro lado, los modelos se limitarán a describir las interacciones más básicas en los componentes del sistema, identificando un conjunto reducido de parámetros que permitan llevar a cabo una descripción satisfactoria del mismo.

En particular, se hará énfasis en entender el acoplamiento electrón-red que está detrás de la formación de los polarones. Por ello, a modo introductorio, se realiza un estudio de una cadena lineal, con un fenómeno de distorsión Peierls, un fenómeno que también se basa en el mecanismo físico

del acoplamiento electrón-red.

Tras ello, se pasa a los objetivos principales del trabajo, relacionados con la comprensión de los polarones. Se comenzará por observar el comportamiento de un electrón extra sobre una red cristalina, tanto cuando este se encuentra deslocalizado como cuando se localiza en torno a una determinada posición, analizando el balance energético entre estas dos configuraciones, con lo que se pretende entender las causas que dan lugar a la formación de un polarón y a la estabilidad de este. También se pretende observar la distorsión que esto origina sobre la red cristalina, y el modo en que se distribuye el exceso de carga.

A continuación, se busca entender el papel que los diferentes parámetros que caracterizan un sistema físico juegan en la formación de un polarón y en sus diferentes magnitudes, como la energía de ligadura o la distribución de la carga extra. Análogamente, se buscarán las condiciones que deben cumplir estos parámetros para que se forme un polarón de Holstein.

También se estudiará la difusión de los polarones por la red cristalina, con las barreras de potencial  $E_b$  para el paso entre configuraciones equivalentes, tratando de entender como estas barreras se ven afectadas por los parámetros del sistema. Los mismos métodos se aplicarán a la formación del polarón, cuando se parte de una red sin distorsionar, y con la consiguiente aparición de una barrea de potencia.

Y finalmente, se pretende ver como los resultados de estas simulaciones cambian con el tamaño del sistema, de algún modo, analizando si los diferentes resultados han convergido, y son los correspondientes a un sistema de tamaño *infinito*.

## 2 Métodos computacionales

En este trabajo se utilizarán las simulaciones computacionales como una herramienta con la que entender la estructura y las propiedades de los materiales. Estos se verán como un conjunto de átomos, a su vez compuestos de núcleos y electrones, con unas dinámicas que responden a los postulados de la mecánica cuántica.

Así, en esta sección se comenzará por la aproximación adiabática, que lleva a la definición de una superficie de energía potencial, para luego ver los métodos de primeros principios, y, en especial, la teoría del funcional de la densidad. Posteriormente, con un mayor grado de detalle, se considerarán los métodos de segundos principios, en los que se basarán las simulaciones de este trabajo, y que se entienden como una aproximación sistemática a los primeros principios.

Se tratarán en mayor profundidad los detalles de la aplicación de estos métodos a los problemas estudiados, además de introducir aproximaciones adicionales, como la de primeros vecinos o la supresión de las interacciones electrostáticas de largo alcance. Y, finalmente, se mencionarán las características del algoritmo seguido, que permite tanto determinar la energía asociada a una geometría como encontrar el estado de equilibrio del sistema.

### 2.1 Aproximación adiabática y superficie de energía potencial

El punto de partida de todas las simulaciones realizadas es la aproximación adiabática [12], que permite desacoplar los movimientos de los electrones del de los núcleos. La aproximación se basa en el hecho de que las densidades electrónicas se adaptan a cada nueva geometría en unas escalas de tiempo inferiores a las asociadas al movimiento nuclear  $\tau_e \ll \tau_N$ , algo lógico si se tiene en cuenta el cociente entre masas de electrones y núcleos  $m_e \ll m_N$ .

Esto permite fijar unas posiciones nucleares particulares  $\vec{x}$ , resolver la estructura electrónica, despreciando, en un primer paso, los términos de momento lineal de los núcleos, y obtener la energía electrónica  $E(\vec{x})$ . El conjunto de las energías asociadas a cada una de las geometrías nucleares constituye una superficie multidimensional, conocida como la superficie de energía potencial, o PES, por sus siglas en inglés. En un segundo paso, sería posible estudiar el movimiento de los núcleos en la superficie de energía potencial, añadiendo la cinética de los mismos al cálculo de la energía total del sistema. La aproximación adiabática conduce a resultados satisfactorios en la mayoría de los escenarios, si bien en el capítulo 5 se discutirán algunos casos en los que podría conducir a errores [33].

### 2.2 Primeros principios

Los métodos de primeros principios o *ab initio* tienen por objetivo determinar las propiedades de un material, usando como datos empíricos el valor de las constantes físicas fundamentales [12]. En particular, los métodos considerados aquí tienen la aproximación adiabática como punto de partida, y es así que buscan calcular la energía  $E(\vec{x})$  correspondiente a unas posiciones nucleares fijas.

Existen diferentes técnicas, basadas en el principio variacional, como el método de Hartree-Fock y sus derivados [12], en los que aparecen de una forma *natural* las distintas interacciones entre electrones, incluido el efecto de su correlación. No obstante, estas técnicas tienen como objeto de estudio la función de onda, con  $3 \cdot N$  coordenadas espaciales para un sistema de  $N$  electrones, con una complejidad que crece de forma notable con el tamaño del sistema.

Es por ello que en este trabajo se considerará la Teoría del Funcional de la Densidad, o DFT, de nuevo por sus siglas en inglés [34, 35]. En esta teoría se logra simplificar el problema, al tomar la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  como objeto de estudio. Así, pese a que esta función  $n(\vec{r})$  solo depende de tres coordenadas espaciales, permitirá, como se indica a continuación, dar la solución al problema multielectrónico completo.

La DFT se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn [36, 37]. El primero de ellos establece que existe una relación unívoca entre la función de onda del estado fundamental de un sistema y su densidad electrónica correspondiente  $n_0(\vec{r})$ . Es decir, trabajar con la densidad  $n_0(\vec{r})$  resulta equivalente a hacerlo con la función de onda. Por su parte, el segundo teorema establece la existencia de un funcional para la energía  $E_\nu[n(\vec{r})]$ , de modo que, por el principio variacional, la densidad del estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  sea aquella que tiene la menor energía  $E_0$ , es decir:

$$E_\nu[n(\vec{r})] \geq E_0 \quad (3)$$

$$E_\nu[n'(\vec{r})] = E_0 \iff n'(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) \quad (4)$$

El funcional  $E_\nu[n(\vec{r})]$  se escribe como la suma de un término de interacción con los núcleos -que depende del problema, pero con una forma conocida- y otro término, universal, que agrupa las energías cinéticas de electrones, sus repulsiones y los efectos de la correlación. La forma de este segundo término no es conocida, si bien existen diferentes propuestas de funcionales [35].

Algunos funcionales se basan en la aproximación local de la densidad -de siglas LDA- con una función dependiente de la densidad de carga local [38], que integrada a todo el espacio daría la energía total; o la aproximación del gradiente de la densidad -GGA-, que constituye una generalización de la primera, en la que la función pasa a depender, también, del gradiente de la densidad electrónica [39]. Además, se tienen los funcionales híbridos, que combinan las contribuciones de funcionales basados en LDA y GGA con la interacción proveniente de Hartree-Fock [40], como es el caso del funcional B3LYP [41], de uso generalizado. Otros métodos, conocidos como DFT+U, abogan por introducir un término adicional<sup>2</sup> análogo al modelo de Hubbard, con el que reproducir las correlaciones [15, 30]. La precisión de los resultados dependerá del funcional que se emplee, siendo los funcionales híbridos los que proporcionan, en general, mejores resultados [42, 43].

En cualquier caso, los métodos de primeros principios destacan por su carácter predictivo, al no utilizar resultados experimentales previos. En contraposición, son métodos computacionalmente exigentes, incluso en sus implementaciones más eficientes como SIESTA [31], y es por ello que presenta dificultades en su aplicación a problemas que requieren simulaciones en superceldas de gran tamaño, como es el caso de los polarones estudiados en este trabajo.

## 2.3 Segundos principios

Dada la complejidad de los primeros principios, se recurrirá a los métodos de segundos principios para realizar las simulaciones. En particular, se considerará un método de Teoría del Funcional de la Densidad de Segundos Principios, o SPDFT, de nuevo por sus siglas en inglés, en los que se realiza una aproximación sistemática a DFT [32]. En él, se identifican las interacciones más importantes entre los componentes de un sistema, modelándolas en base a un número finito de parámetros, que se obtendrían desde simulaciones de primeros principios, en particular, DFT.

Así, mientras el método cuenta con un sofisticado desarrollo que permite aproximar satisfactoriamente la energía de DFT, aquí nos centraremos en el significado físico de los diferentes términos de la energía del método. De esta manera, se distinguen tres términos, el primero, asociado a un campo de fuerzas, de energía  $E^{(0)}$ , al que contribuyen los átomos como un todo y que describe las interacciones del sistema sin perturbar; el segundo  $E^{(1)}$ , que consiste fundamentalmente en un modelo de enlace fuerte con el que describir la estructura de bandas; y el tercero, el de las correlaciones electrónicas  $E^{(2)}$ , en lo que constituye una generalización del modelo de Hubbard. La energía total se puede expresar rigurosamente con la siguiente expresión, donde se despreciarán los términos de más alto orden:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (5)$$

---

<sup>2</sup>En ocasiones, este término se obtiene semiempíricamente, por lo que el método dejaría de ser rigurosamente *ab initio*.

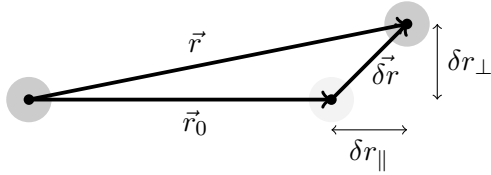
**Campo de fuerzas.** El primer término describe el estado fundamental del sistema cristalino, con una densidad electrónica sin perturbar [32], a través del concepto de campo de fuerzas [12]. Así, para evitar un complejo cálculo de cada punto  $E(\vec{x})$  de la PES, esta se modeliza a través de un campo de fuerzas fácilmente evaluable, que depende de las posiciones nucleares  $\vec{x}$ . En este trabajo, el término de energía  $E^{(0)}$  se expresará como la suma de las interacciones  $e_{k,ij}$  entre pares de átomos  $i - j$  [44]:

$$E^{(0)} = \sum_{i>j} e_{k,ij} \quad (6)$$

De esta manera, cada energía  $e_{k,ij}$  dependerá del desplazamiento relativo entre dos átomos  $\delta\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{(0)}$ , con  $\vec{r}_{ij}$  el vector que une dos núcleos, y  $\delta\vec{r}_{ij}^{(0)}$  su valor en la estructura de equilibrio<sup>3</sup>. En particular, se adoptará la aproximación armónica, que se puede entender si se considera un desarrollo en serie de Taylor de la energía en torno a la geometría de referencia. El término constante se toma nulo -definición del origen de energías- mientras que el término lineal es también cero por tomar la geometría del estado fundamental como un mínimo de energía. Los demás términos de orden cúbico o superior se desprecian, de modo que las energías vendrán dadas por la siguiente expresión, con  $\vec{k}_{ij}$  un tensor bidimensional [1]:

$$e_{k,ij} = \frac{1}{2} \cdot \delta\vec{r}_{ij} \cdot \vec{k}_{ij} \cdot \delta\vec{r}_{ij}^T \quad (7)$$

Además, para aquellos sistemas con simetría cúbica, como los considerados en este trabajo, el tensor  $\vec{k}_{ij}$  es diagonal [44]. Para ello, cada  $\delta\vec{r}_{ij}$  se debe expresar en función del desplazamiento  $\delta r_{\parallel}$ , paralelo a  $\vec{r}^{(0)}$ , y  $\delta r_{\perp}$ , perpendicular al mismo, tal y como se observa en la figura 3:



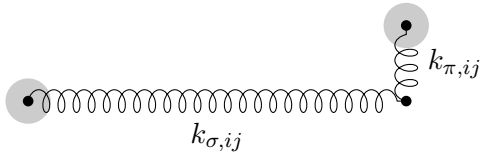
**Figura 3:** Las coordenadas del sistema, usadas para describir la interacción entre pares de átomos, con sus desplazamientos longitudinal  $\delta r_{\parallel}$  y perpendicular  $\delta r_{\perp}$ .

De este modo, se definirán dos constantes elásticas con las que parametrizar el campo de fuerzas. La primera,  $k_{\sigma,ij}$ , se asocia al movimiento en la dirección que une a los dos átomos, en un modo de *elongación*, mientras que la segunda,  $k_{\pi,ij}$ , está asociada a dos grados de movimiento transversales o de *cizalla*. Esto lleva a la siguiente expresión del tensor  $\vec{k}_{ij}$ , con la que se determinan las energías  $e_{k,ij}$ :

$$\vec{k}_{ij} = \begin{pmatrix} k_{\pi,ij} & 0 & 0 \\ 0 & k_{\pi,ij} & 0 \\ 0 & 0 & k_{\sigma,ij} \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$e_{k,ij} = \frac{1}{2} \cdot k_{\sigma,ij} \cdot (\delta r_{\parallel})^2 + \frac{1}{2} \cdot k_{\pi,ij} \cdot (\delta r_{\perp})^2 \quad (9)$$

Finalmente, el haber definido unas constantes elásticas hace que las interacciones se puedan expresar *como si* fueran debidas a una serie de muelles [12], tal y como se ilustra en la figura 4, en una analogía que ayuda a entender el concepto de campo de fuerzas:



**Figura 4:** El modelo de muelles y bolas que se usa para ilustrar la acción del campo de fuerzas. En él, cada par de átomos  $i, j$  está unido por dos muelles, el primero de constante  $k_{\sigma,ij}$  y longitud natural  $r_0$ , asociado a un modo de elongación, y, el segundo, de constante  $k_{\pi,ij}$ , que rige el modo de cizalla.

<sup>3</sup>En los casos estudiados en este trabajo, se tomará como referencia la geometría de máxima simetría, es decir, la red sin distorsionar.



**Enlace fuerte.** El campo de fuerzas no proporciona una descripción de la estructura electrónica o de las bandas, siendo insuficiente para explicar todos los fenómenos físicos que tienen lugar en un sistema real. En particular, en SPDFT la estructura electrónica básica se describe mediante un mecanismo equivalente a un modelo de enlace fuerte [1].

Así, se escribirán los estados electrónicos  $\psi_{b\vec{k}}$  del sistema como combinaciones lineales de orbitales localizados  $\phi_m$ , en concreto, de funciones Wannier [45], centradas en las posiciones  $\vec{r}_m$ , y que, en muchos casos, se eligen bajo el criterio de máxima localización [46]. Más aún, las funciones de onda  $\psi_{b\vec{k}}(\vec{r})$ , caracterizadas por un índice de banda  $b$  y por un vector de ondas  $\vec{k}$ , deberán ser coherentes con la periodicidad del sistema, verificando el teorema Bloch [1]:

$$\psi_{b\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m,n} c_{m,b\vec{k}} \cdot \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_m - \vec{R}_n) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (10)$$

donde la suma en  $m$  se extiende a las funciones de Wannier de una determinada supercelda, y la suma en  $n$  incluye las infinitas superceldas del sistema, de posiciones  $\vec{R}_n$ . Además, se tienen unos coeficientes  $c_{m,b\vec{k}}$ , cuyos valores se determinan al imponer que las funciones  $\psi_{b\vec{k}}$  sean autoestados del hamiltoniano, esto es, que tengan una energía  $\epsilon_{\gamma,b}(\vec{k})$  definida. Este es un problema de diagonalización, que, resuelto en cada uno de los puntos  $\vec{k}$  de la red recíproca, daría las bandas de energía  $\epsilon_{\gamma,b}(\vec{k})$ , con tantos niveles como orbitales  $\phi_m$  se hayan tenido en cuenta para el cálculo. Nótese también la existencia del problema inverso a este [46], que permite la determinación de las funciones de Wannier  $\phi_m$  a partir de las ondas  $\psi_{b\vec{k}}$  obtenidas a través de los cálculos de primeros principios.

Con ello, se definirán distintos parámetros, con los que caracterizar las interacciones entre pares de orbitales localizados  $\phi_i$  y  $\phi_j$ , que están centrados en  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ , de las celdas  $\vec{R}_i$  y  $\vec{R}_j$ , respectivamente. La primera magnitud es el solapamiento entre orbitales  $S_{ij}$ , definido por la siguiente integral, y que, dada la ortonormalización de las funciones de Wannier [46], se expresa con la siguiente expresión, siendo  $\delta_{ij}$  la función delta de Kronecker:

$$S_{ij} = \int_{V_\infty} \phi_j^*(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{R}_j) \cdot \phi_i(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_i) d^3\vec{r} = \delta_{ij} \quad (11)$$

La siguiente magnitud es la integral de resonancia o de *hopping*, que tiene un papel esencial en el desdoblamiento de las bandas de energía y, por ende, en los resultados de este trabajo. Está definida por la siguiente expresión, donde  $\hat{h}[n_0](\vec{r})$  es el hamiltoniano de interacción electrostática con la densidad de carga  $n_0$  asociada al estado fundamental:

$$\gamma_{ij} = - \int_{V_\infty} \phi_j^*(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{R}_j) \cdot \hat{h}[n_0](\vec{r}) \cdot \phi_i(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_i) d^3\vec{r} \quad (12)$$

La integral de *hopping* es un concepto cuántico que, si bien no tiene análogo clásico, puede entenderse *como si* los electrones estuvieran saltando entre dos orbitales. Además, el *hopping* solo está correctamente definido para  $i \neq j$ , mientras que si  $i = j$  se habla de la energía *on site*:

$$\alpha_i \equiv \gamma_{ii} \quad (13)$$

Sin embargo, debido al modelo particular que se ha escogido en este trabajo, los valores de  $\alpha_i$  correspondientes a la red no distorsionada -que modifican las energías  $\epsilon_{0,i}$  de los orbitales cuando estos forman parte de una red cristalina- no tienen una repercusión directa sobre los fenómenos estudiados.

**Acoplamiento electrón-red.** Hasta ahora, en el modelo de enlace fuerte, se ha considerado al *hopping*  $\gamma_{ij}$  como una constante, independientemente de la geometría del sistema. Sin embargo, como se observa en la ecuación (12), esta magnitud depende de las posiciones de los núcleos  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ , por lo que es de esperar que varíe cuando los núcleos -y los orbitales que los acompañan- se desplacen respecto de su posición de equilibrio. La misma idea se puede ver desde el punto de vista del enlace químico, de una forma más intuitiva, como el cambio de la energía de ligadura entre dos orbitales con la longitud de enlace.

En particular, se tendrá una relación entre el *hopping* y la distancia entre núcleos  $\delta\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{(0)}$ , relativa a su valor en el equilibrio  $\vec{r}_{ij}^{(0)}$ . Más aún, se expresará esta cantidad como un desarrollo en serie de Taylor en el que, al tratarse de desplazamientos  $\delta r_{ij}$  *pequeños*, se desprecian los términos cuadrático o de orden superior:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij,0} - \vec{d}_{ij} \cdot \delta\vec{r}_{ij} \quad (14)$$

donde se introduce un parámetro  $\vec{d}_{ij}$ , de módulo  $d_{ij}$  y dirigido según la dirección de  $\vec{r}_{ij}^{(0)}$ , que se puede expresar como:

$$\vec{d}_{ij} = - \vec{\nabla} \gamma_{ij} \Big|_{r_{ij}=r_{ij,0}} \quad (15)$$

El mismo concepto se generaliza al caso de la energía *on-site*  $\alpha$ , que vendrá dada por la expresión:

$$\alpha_i = \alpha_{i,0} - \sum_j \vec{d}_{ij}^* \cdot \delta\vec{r}_{ij} \quad (16)$$

$$\vec{d}_{ij}^* = - \vec{\nabla} \alpha_i \Big|_{r_{ij}=r_{ij,0}} \quad (17)$$

De este modo, se tiene una caracterización del acoplamiento electrón-red, también conocido como electrón-vibración, un fenómeno debido al cual las bandas de energía y los estados electrónicos se ven afectados por la geometría de la red y viceversa. El fenómeno del acoplamiento electrón red está detrás de los fenómenos de distorsión y rotura de simetría estudiados en este trabajo.

**Interacción electrón-electrón.** Finalmente, el modelo se extiende para tener en cuenta las interacciones electrón-electrón cuando se producen cambios respecto al sistema no perturbado. Es habitual que los modelos físicos consideren estas interacciones, detrás de múltiples fenómenos [47], a través de modelo de Hubbard [48]. No obstante, esto es solo una aproximación, y es por ello que se tomará un modelo más general al de Hubbard, que ofrezca una visión similar a la de los métodos de Hartree-Fock y DFT+U, con una nueva contribución a la energía dada por [32, 49]:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{ij i' j'} \left[ \left( n_{ij}^{\uparrow} + n_{ij}^{\downarrow} \right) \cdot \left( n_{i'j'}^{\uparrow} + n_{i'j'}^{\downarrow} \right) \cdot U_{ij i' j'} - \left( n_{ij}^{\uparrow} - n_{ij}^{\downarrow} \right) \cdot \left( n_{i'j'}^{\uparrow} - n_{i'j'}^{\downarrow} \right) \cdot I_{ij i' j'} \right] \quad (18)$$

donde con  $n_{ij}^{\uparrow}$  es la matriz densidad para electrones con spin positivo asociada a los orbitales  $i, j$ ; y  $n_{ij}^{\downarrow}$  la matriz densidad para el spin opuesto. Se definirá un parámetro  $U_{ij i' j'}$ , análogo al modelo de Hubbard, y que, desde una interpretación simplificada, regula el aumento de la energía cuando dos electrones se ubican en el mismo orbital, con la consiguiente repulsión entre los mismos. Por su parte, el parámetro  $I_{ij i' j'}$ , conocido como parámetro de Stoner, refleja unos efectos puramente cuánticos, y solo tiene una repercusión sobre los sistemas magnéticos con una polarización de sus spines. Las definiciones de los parámetros de Hubbard  $U_{ij i' j'}$  y Stoner  $I_{ij i' j'}$  son [32]:

$$U_{ij i' j'} = \int_{V_{\infty}} \int_{V_{\infty}} \chi_i(\vec{r}) \cdot \chi_j(\vec{r}) \cdot \chi_{i'}(\vec{r}') \cdot \chi_{j'}(\vec{r}') \cdot g_U(\vec{r}, \vec{r}') \cdot d^3r \cdot d^3r' \quad (19)$$

$$I_{ij i' j'} = \int_{V_{\infty}} \int_{V_{\infty}} \chi_i(\vec{r}) \cdot \chi_j(\vec{r}) \cdot \chi_{i'}(\vec{r}') \cdot \chi_{j'}(\vec{r}') \cdot g_I(\vec{r}, \vec{r}') \cdot d^3r \cdot d^3r' \quad (20)$$

con  $g_U(\vec{r}, \vec{r}')$  y  $g_I(\vec{r}, \vec{r}')$  operadores relacionados con la energía de intercambio y de correlación del estado fundamental, y relativos a los cambios de energía con cada uno de los spines.

**Ajuste de parámetros.** Las interacciones de segundos principios, mencionadas hasta ahora, requieren una serie de parámetros  $k_{\sigma, ij}$ ,  $\gamma_{ij}$ ,  $U$ ..., que se determinarían a partir cálculos de primeros principios, en concreto, a la teoría del funcional de la densidad. En este sentido, el modo de proceder sería determinar los diferentes parámetros a partir de las predicciones de primeros principios, tal y como se describe en [32].

Sin embargo, el objetivo de este trabajo es obtener una comprensión cualitativa de los polarones, por lo que no se realizará este ajuste para ningún material *real*. En su lugar, se explorará el espacio de parámetros de una forma sistemática, con simulaciones en un cuasi-continuo de valores, con unas conclusiones que si podrán generalizarse a los sistemas físicos *reales*.

## 2.4 Aproximaciones adicionales

Además de la aproximación adiabática y de la aproximación sistemática a DFT que establecen los segundos principios, se tendrán en cuenta dos aproximaciones adicionales, la de primeros vecinos y la supresión de las interacciones electrostáticas de largo alcance. Así, estas dos aproximaciones, de distinta naturaleza, no solo facilitan la simulación desde el punto de vista técnico, sino que contribuyen a una mejor comprensión del sistema físico estudiado, reduciendo el número de parámetros involucrados en el mismo.

**Primeros vecinos.** Se usará la aproximación de primeros vecinos, en la que solo se tienen en cuenta las interacciones entre los átomos más próximos, en particular, entre primeros vecinos. Así, dado el carácter exponencial en el decaimiento de los orbitales de Wannier [50], es de esperar que las interacciones entre orbitales decrezcan conforme aumenta la distancia entre orbitales. Esto justifica el hecho de que en este trabajo se desprecien las interacciones que no sean entre primeros vecinos. Así, la aproximación afecta tanto al campo de fuerzas, con las constantes elásticas  $k_{\sigma,ij}$  y  $k_{\pi,ij}$ , como al modelo de enlace fuerte, con las integrales de *hopping*  $\gamma_{ij}$ , haciendo que las siguientes cantidades sean nulas cuando los átomos  $i, j$  no son primeros vecinos:

$$k_{\sigma,ij}, k_{\pi,ij} \simeq 0 \quad (21)$$

$$\gamma_{ij} \simeq 0 \quad (22)$$

$$d_{ij}, d_{ij}^* \simeq 0 \quad (23)$$

Además, los parámetros que describen las interacciones electrón-electrón serán nulos cuando todos sus índices no se correspondan al mismo orbital. Es decir, si  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker:

$$U_{ij'j'} = U \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{i'j'} \cdot \delta_{ij'} \quad (24)$$

$$I_{ij'j'} = I \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{i'j'} \cdot \delta_{ij'} \quad (25)$$

**Interacciones electrostáticas.** Cuando se introduce un exceso de carga en una red cristalina, como es el caso de los polarones, surgen unas interacciones electrostáticas de esta carga con el resto de los componentes del sistema. Más aún, cuando se trabaja bajo unas condiciones de contorno periódicas, la suma de las diferentes energías electrostáticas de interacción no convergería, sino que tendería a infinito [51]. Para evitar la divergencia, las simulaciones se realizarán sobre sistemas eléctricamente neutros, algo que se logra al introducir una densidad de carga uniforme, de signo contrario a la inicial. El efecto de estas cargas de compensación, o contraiones, se analiza en la referencia [52].

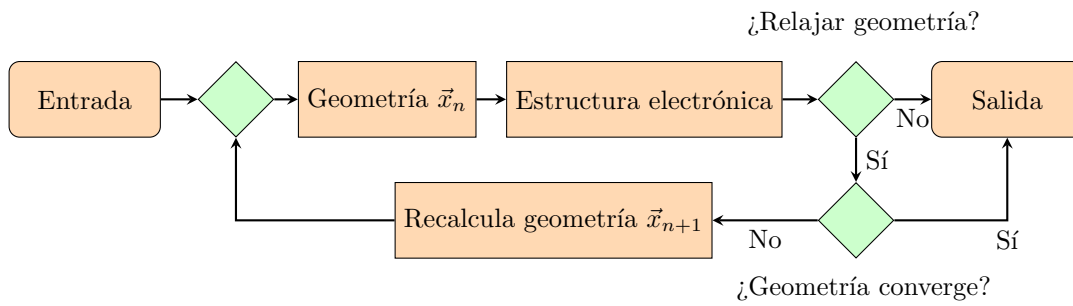
El cálculo de las interacciones electrostáticas se realiza con el método de Ewald [53], solucionando así los problemas de convergencia que surgirían en un cálculo directo de esta cantidad [51], y que a su vez derivan del largo alcance de las interacciones electrostáticas. Así, el método divide la densidad de carga en dos contribuciones, por un lado, la de una distribución gaussiana con la misma carga que el sistema original, que se evalúa en el espacio recíproco, y, por otro, la de la carga original junto con la distribución gaussiana cambiada de signo, que constituye un sistema neutro y por tanto produce una interacción de corto alcance. En cómputo, para una elección adecuada de la distribución, se logrará la convergencia más rápida de estos cálculos.

No obstante, como regla general en este trabajo, se despreciarán las interacciones electrostáticas, a través de la introducción de una constante dieléctrica [54] de  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Dicha constante se visualiza a través de un medio de fondo altamente polarizable, que apantalla cualquier exceso de carga.

La supresión de las interacciones electrostáticas es particularmente importante en el caso de los polarones, más aún cuando la primera idea de polarón de Landau [3] se basaba en las interacciones de Coulomb de un electrón cargado con el resto de la red cristalina. De hecho, haciendo esto, se analizarán solo las propiedades de un polarón a través del enlace químico, con las interacciones locales entre los átomos más próximos, que dan lugar a los polarones de Holstein.

## 2.5 Algoritmo

Las simulaciones se realizarán a través del código SCALE-UP, con el que se aplican los métodos de segundos principios a la simulación de redes cristalinas [55]. Con ello se realizarán dos tipos de cálculos, los primeros, a geometría fija, en los que, en el contexto de la aproximación adiabática, se calcula la energía que corresponde a unas posiciones nucleares fijas, caracterizadas por un vector multidimensional  $\vec{x}$ . Los segundos cálculos permiten optimizar la geometría, buscando las posiciones de los núcleos que minimizan la energía total. El modo en que trabaja el algoritmo se observa, de manera simplificada, en la figura 5:



**Figura 5:** El funcionamiento del algoritmo que se emplea, tanto para los cálculos en un punto fijo como para la optimización de geometrías. A su vez, dentro del cálculo de la estructura electrónica se siguen otros procesos iterativos, con sus criterios de convergencia.

Así, destaca el uso de un método de descenso más rápido o *steepest descent* [56, 57]. En el se pasará de cada geometría, caracterizada por un vector  $\vec{x}_n$ , a otra  $\vec{x}_{n+1}$ , de menor energía, dada por:

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n - \beta \cdot \overrightarrow{\nabla_{\vec{x}} E}(\vec{x}_n) \quad (26)$$

donde se introduce un parámetro  $\beta$  como entrada de la simulación, de modo que para  $\beta$  mayores se tiene, en general, una convergencia más rápida, si bien el resultado podría alejarse de la geometría inicial establecida.

También se desarrolla otro método de descenso, que no se utilizará para la búsqueda del mínimo de la energía, sino para determinar los estados intermedios con los que caracterizar las barreras de formación  $E_f$  y difusión  $E_{b,dir}$ , tal y como se verá a continuación. En este nuevo método el descenso se restringe, tomando solo la parte del gradiente que sea ortogonal a una determinada dirección  $\vec{x}_{dir}$ , de modo que:

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n - \beta \cdot \left[ \overrightarrow{\nabla_{\vec{x}} E}(\vec{x}_n) \right]_{\perp} \quad \text{donde} \quad \left[ \overrightarrow{\nabla_{\vec{x}} E}(\vec{x}_n) \right]_{\perp} = \overrightarrow{\nabla_{\vec{x}} E}(\vec{x}_n) - \frac{\overrightarrow{\nabla_{\vec{x}} E}(\vec{x}_n) \cdot \vec{x}_{dir}}{\|\vec{x}_{dir}\|^2} \cdot \vec{x}_{dir} \quad (27)$$

**Cálculo de barreras.** Merecen una mención especial los métodos que se emplean para el cálculo de las barreras de difusión y formación [58]. En todos los casos, se estudiará el paso del sistema desde una geometría  $\vec{x}_a$  hasta otra geometría  $\vec{x}_b$ . Se considerará que estos procesos se producen a través de una serie de configuraciones intermedias  $\vec{x}_{ab}(\lambda)$ , dadas por una determinada coordenada  $\lambda \in [0, 1]$ .

Esta forma de estudiar los saltos se puede entender *como si* fueran los núcleos los que siguieran, de forma instantánea, el movimiento del electrón extra según la coordenada  $\lambda$ . Sin embargo, esto no debe llevar a confusión: en realidad son los electrones los que se adaptan, en cada paso, a unas posiciones

nucleares arbitrarias, de acuerdo a la aproximación adiabática [12].

El método del *linear path* ofrece la expresión más sencilla para el paso entre las dos configuraciones, en la que se supone que se recorren las geometrías intermedias dadas por la expresión:

$$\vec{x}_{ab}(\lambda) = (1 - \lambda) \cdot \vec{x}_a + \lambda \cdot \vec{x}_b \quad (28)$$

Otro método, desarrollado e implementado por el autor de este trabajo durante la realización del mismo, consiste en tomar las posiciones  $\vec{x}_{ab}(\lambda)$  dadas por (28), a las que se aplica el método de descenso de (27). Este descenso está restringido, y no permite el movimiento según la dirección  $\vec{x}_{dir} = \vec{x}_b - \vec{x}_a$ , que une los estados inicial y final. Y, con todo ello, se considerará que el salto se produce a través de las geometrías  $\vec{x}_{ab}'$  resultantes de este proceso de optimización.

En cualquier caso, se tiene una función  $E(\lambda)$  con la energía asociada a cada una de las geometrías intermedias, y cuyo origen se toma de modo que  $E(0) = 0$ . De este modo, la energía de la barrera será el máximo de esta función, tanto para la difusión -cuando  $\vec{x}_a$  y  $\vec{x}_b$  son las geometrías distorsionadas, con el polarón en dos posiciones equivalentes- como para la formación del polarón -cuando  $\vec{x}_a$  se asocia a la red sin distorsionar y  $\vec{x}_b$  a un estado polarónico-. En particular, para la barrera de difusión, en máximo se encuentra cuando  $\lambda = 1/2$ :

$$E_{b,dir} = E\left(\lambda = \frac{1}{2}\right) \quad (29)$$

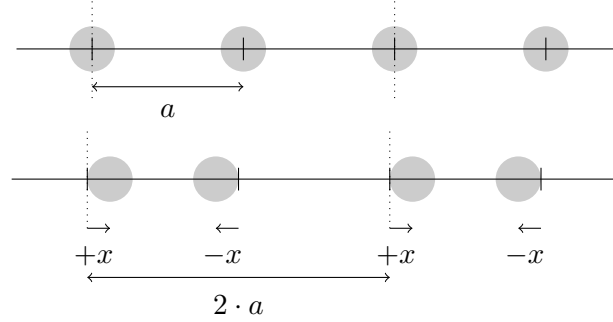
**Supercelda y condiciones de contorno.** Los cálculos se limitarán a una región del espacio, conocida como supercelda, y que en las estructuras cristalinas estudiadas se elegirá para ser compatible con la periodicidad del sistema, con un número entero de celdas unidad. Se aplicarán las condiciones de contorno de Born-von Karman [1], de modo que para una magnitud  $f(\vec{r})$ , como puede ser la densidad electrónica, se verifica la siguiente relación, con  $\vec{u}_i$  los vectores que definen esta supercelda:

$$f(\vec{r} + n_x \cdot \vec{u}_x + n_y \cdot \vec{u}_y + n_z \cdot \vec{u}_z) = f(\vec{r}) \quad \forall n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z} \quad (30)$$

**Implementación.** Finalmente, respecto a la parte técnica, se destaca como estas simulaciones, con el consiguiente análisis de los resultados, se llevarán a cabo con una serie de *scripts* de Python [59], creados a tal propósito por el autor de este trabajo, y que se mencionan en el apéndice de la página 47.

### 3 Distorsión Peierls

El primer sistema que se estudia con estas simulaciones computacionales es el de una cadena lineal monoatómica. Este marco es la base del modelo de Peierls [7, 60], el modelo clásico por excelencia con el que ilustrar el concepto de acoplamiento electrón-red, que posteriormente se empleará en la descripción de los polarones. Dicha cadena muestra una rotura espontánea de la simetría, asociada a la dimerización de los átomos que la constituyen, tal y como se ilustra en la figura 6:

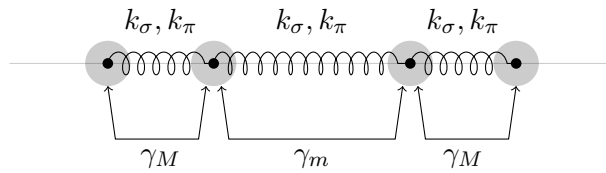


**Figura 6:** Cadena lineal monoatómica usada para ilustrar la distorsión Peierls. En la primera situación, los átomos se encuentran igualmente espaciados por el parámetro de red  $a$ . Por su parte, en la segunda, se observa la dimerización, con los núcleos agrupándose en pares, para lo cual han debido desplazarse una distancia  $x$  o  $-x$  respecto a su posición original. En este caso, el análisis debe realizarse con una celda -o supercelda- de longitud  $2 \cdot a$ , acorde con la nueva periodicidad.

Así, en esta sección, se explicarán las causas de la distorsión, recurriendo a diagramas de bandas y de densidad de estados, para luego trazar curvas de energía  $E(x)$  en función de la distorsión, buscando la configuración de mínima energía. Y, finalmente, se dará un diagrama de fases con las condiciones necesarias, desde el punto de vista de los parámetros del sistema, para que haya distorsión.

#### 3.1 Parámetros del sistema

La cadena, que tiene un parámetro de red  $a = 4 \text{ \AA}$ , se estudiará desde el punto de vista de los segundos principios, usando un campo de fuerzas y un modelo de enlace fuerte para caracterizar las interacciones entre sus átomos. Estas interacciones, que se tratan bajo la aproximación de primeros vecinos, quedan ilustradas en la figura 7:



**Figura 7:** Los parámetros que caracterizan las interacciones entre los átomos de la cadena, en la aproximación de primeros vecinos. Se muestran las constantes elásticas  $k_\sigma$  y  $k_\pi$ , así como las integrales de hopping  $\gamma_M$  y  $\gamma_m$ , cuyo significado se explica en los próximos párrafos.

Así, el campo de fuerzas, dado por la ecuación (9), se parametriza a través de una constante elástica  $k_{\sigma,0} = 9.2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ , del orden de magnitud encontrado en sistemas con enlace iónico o covalente [1, 61]. Esta constante afecta al movimiento longitudinal de los núcleos, en tanto que estos se desplacen respecto a la geometría inicial, en la que están igualmente espaciados. Además, se introduce una constante elástica transversal  $k_{\pi,0} = 3.0 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ , sin repercusión sobre la distorsión Peierls, pero que garantizaría que el sistema no se deformara en esta dirección, dejando de ser una cadena unidimensional.

También se tiene un modelo de enlace fuerte, con el que caracterizar las interacciones entre unos orbitales de tipo ‘s’ situados sobre cada núcleo, y que estarán *medio-llenos*, es decir, con una ocupación

de un electrón por orbital. El parámetro de mayor interés para caracterizar este enlace fuerte es el *hopping*, dado por (12), con  $\gamma_0 = 2$  eV para la cadena sin distorsionar. Por su parte, cuando la cadena se distorsiona, aparecen los efectos de acoplamiento electrón-red, con un parámetro  $d_0 = 2.0$  eV  $\cdot$  Å<sup>-1</sup>, definido en (15), de modo que, según (14), se tenga un *hopping*  $\gamma_M = \gamma + 2 \cdot d \cdot x$  para los orbitales que se acercan y  $\gamma_m = \gamma - 2 \cdot d \cdot x$  para aquellos que se alejan.

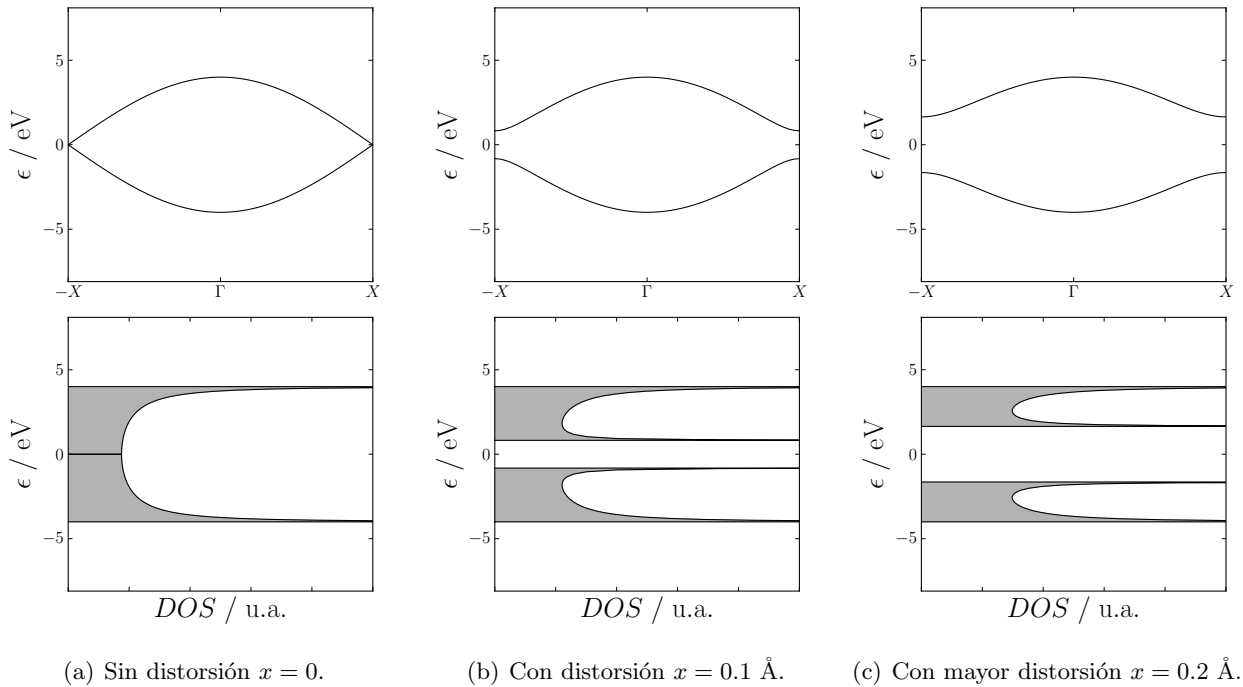
A todo esto se añaden las correlaciones electrónicas del modelo de Hubbard -según la ecuación (18)- caracterizadas por unos parámetros  $U = I = 5.0$  eV, si bien estos efectos no repercuten de forma directa sobre la distorsión Peierls y la dimerización de la cadena, el fenómeno que se pretende estudiar aquí.

Todos estos parámetros se podrían tomar para un sistema físico concreto, a partir de cálculos de primeros principios, si bien aquí se han elegido unos valores arbitrarios, pero con unos valores que resultan *razonables* para que se produzca la distorsión Peierls. Además, cuando se modifiquen los parámetros  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$ , se expresarán en términos de sus valores por defecto  $k_{\sigma_0}$ ,  $\gamma_0$  y  $d_0$ , todo ello con el fin de facilitar la lectura del trabajo.

## 3.2 Análisis de resultados

### 3.2.1 Bandas electrónicas y densidad de estados

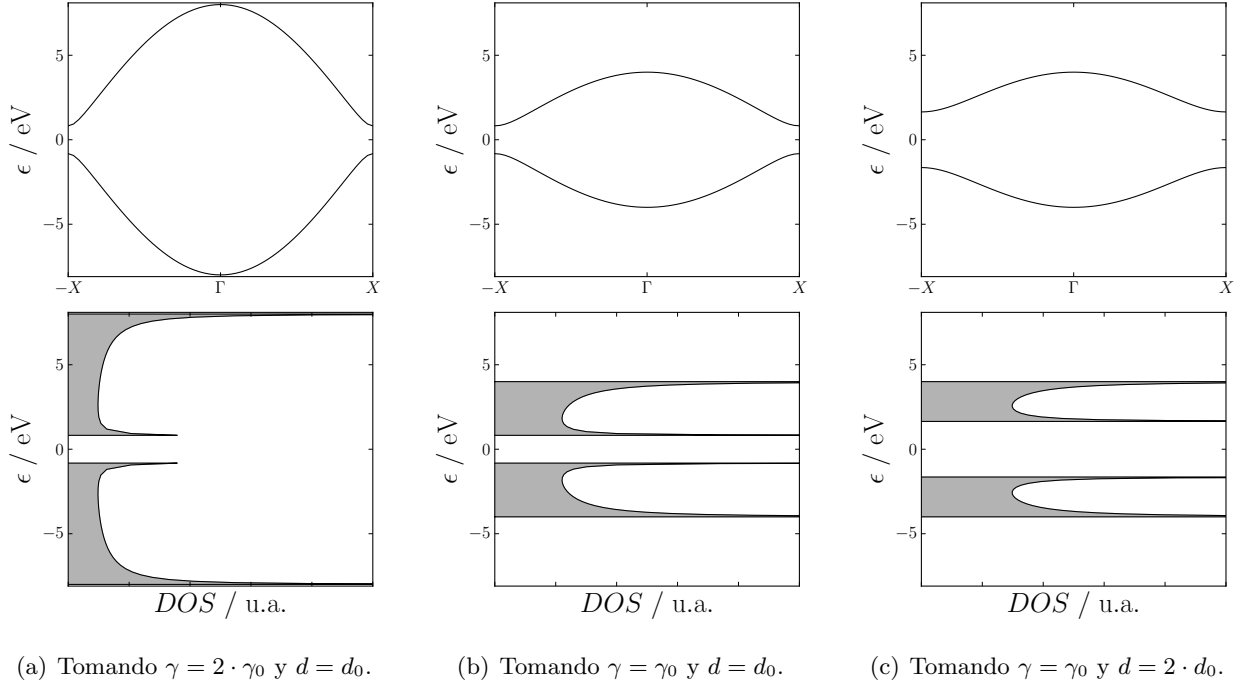
El primer paso para comprender la distorsión Peierls es estudiar las bandas de la cadena lineal, así como la densidad de estados que se les asocia, y que proporcionan una información complementaria a las mismas. Se comienza por estudiar la dependencia de estas bandas con el parámetro de distorsión  $x$ , tal y como se observa figura 8:



**Figura 8:** Las bandas del sistema, con la energía  $\epsilon$  en función del vector de ondas  $k$ ; además de la densidad de estados DOS asociada a las mismas, en unas unidades arbitrarias que son las mismas para las tres gráficas. Se destacan los puntos significativos de  $\Gamma$ , para  $k = 0$ , y de  $X$ , para  $k = \pi/2a$ . En los tres casos se han fijado los parámetros  $\gamma = \gamma_0$  y  $d = d_0$ . Obsérvese como la existencia de este gap  $x$  se relaciona directamente con el gap en torno al punto  $X$ , la disminución de las energías de la banda inferior y el aumento de aquellas de la banda superior. Además, se puede hacer un comentario técnico, y es que la simetría es mayor en el caso de  $x = 0$ , con una celda de tamaño  $a$ , lo que, en la red recíproca, aumentaría el tamaño de la primera zona de Brillouin, dejando una única banda de forma cosenoidal, que se extendiera hasta  $k = \pi/a$ , en un resultado bien conocido en la física del estado sólido [1].

Queda de manifiesto como la distorsión de la cadena hace que surja un nuevo *gap* en el punto  $X$ , y que aumenta conforme lo hace la distorsión. Con ello, los estados electrónicos de la banda inferior ven reducida su energía, en tanto que los de la banda superior la ven aumentada.

También se puede analizar como varían estas bandas con el *hopping*  $\gamma$  y el acoplamiento electrón-red  $d$ , los dos parámetros que definen la estructura de bandas, a cuyo fin se realizan los diagramas de la figura 9:



**Figura 9:** Las bandas del sistema, con la energía  $\epsilon$  en función de  $k$ , con los puntos significativos Gamma  $\Gamma$ , para  $k = 0$ , y  $X$ , para  $k = \pi/2a$ ; así como la densidad de estados, en unidades arbitrarias. El objetivo de esta figura es analizar la dependencia con los parámetros electrónicos, y de ahí que se tome una única distorsión  $x = 0.25 \cdot a_0$  para los tres casos.

Desde otra perspectiva, se puede dar la expresión teórica para las bandas de esta cadena, al tratarse de un sistema sencillo, a diferencia de lo que ocurrirá en el resto del trabajo. Así, se tienen dos bandas, con los signos  $\pm$  para cada una de ellas:

$$\epsilon(k) = \pm 2 \cdot \gamma \cdot \left[ 1 + \left( \frac{4 \cdot d^2 \cdot x^2}{\gamma^2} - 1 \right) \cdot \sin^2(k \cdot a) \right]^{1/2} \quad (31)$$

Donde, igual que en las simulaciones, se toma una energía de referencia  $\epsilon = 0$  para el punto entre las dos bandas. Esta expresión permite caracterizar la diferencia de energía entre las bandas en el punto Gamma  $\Gamma$ , con  $k = 0$ :

$$\Delta\epsilon_{\Gamma} = 4 \cdot \gamma$$

Es decir, se tiene un desdoblamiento proporcional al *hopping*  $\gamma$ , algo que ya había podido comprobarse en la figura 9, al igual que el salto en torno al punto  $X$ , que viene dado por:

$$\Delta\epsilon_X = 8 \cdot d \cdot x$$

Es una expresión que, a primer orden, es proporcional al parámetro de distorsión  $x$  de la cadena. De este modo, cuando no se produce distorsión Peierls, con  $x = 0$ , no existe un *gap* entre las bandas, por lo que, estando ocupada tan solo la banda inferior, se tendría un comportamiento de tipo metálico, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica. Por su parte, de producirse la transición, se tendría un *gap*  $\Delta\epsilon_X \neq 0$ , que haría que la cadena se comportase como un aislante -o semiconductor-.

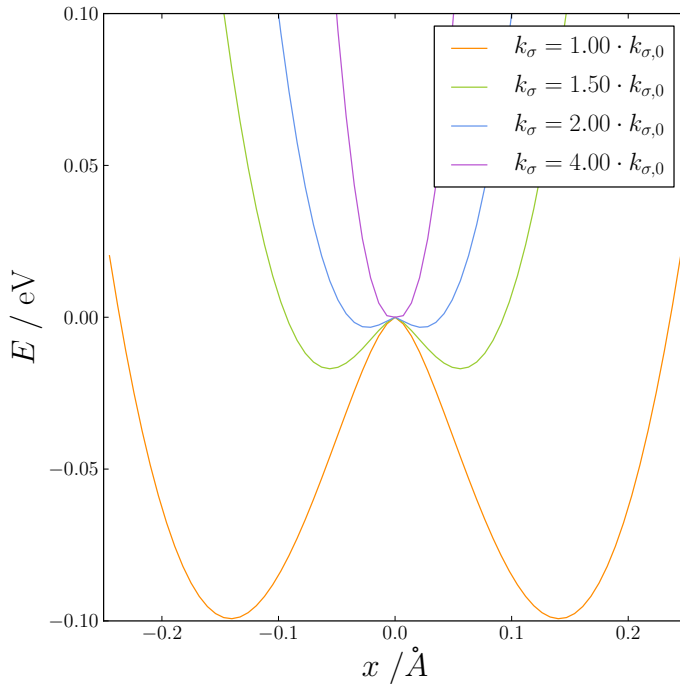


Más aún, para una distorsión  $x \neq 0$ , se produce una disminución de la energía de los estados electrónicos próximos a los puntos  $X$  y  $-X$ , algo que queda patente en la figura 8. Se tiene así el mecanismo físico que favorecería la dimerización de la cadena, en un proceso con disminución de la energía potencial que se produciría de manera espontánea.

Por supuesto, el efecto contrario ocurre en la banda superior, donde la dimerización aumenta los niveles de energía próximos al *gap*. En este caso, la ocupación es tal que solo la banda inferior -de valencia- se encuentra ocupada, pero, de aumentar el número de electrones por cada orbital, también se llenaría la banda superior. En particular, si se dobla esta ocupación, el aumento de energía de una banda igualaría la disminución en la otra para  $x \neq 0$ , por lo que no habría distorsión Peierls para ningún conjunto de parámetros  $\gamma$ ,  $k$  y  $d$ .

### 3.2.2 Curvas de energía

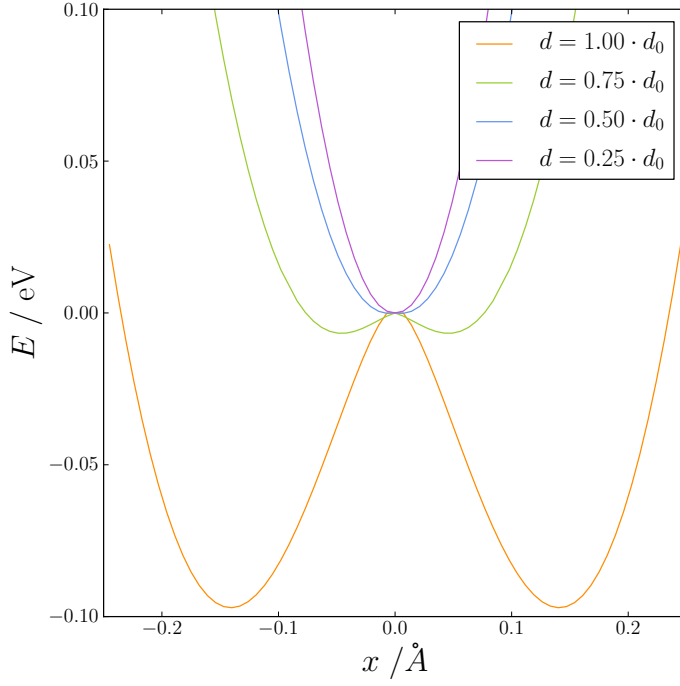
Hasta el momento, se ha presentado un mecanismo físico, basado en el parámetro  $d$ , que favorece la distorsión de la cadena. Sin embargo, esto no significa que la cadena vaya a dimerizarse hasta  $x$  cada vez mayores, sino que existen otros efectos que, modelados por la constante  $k_\sigma$ , se oponen a la distorsión. De hecho, la competencia entre estos dos parámetros da lugar a las curvas de potencial de las figuras 10 y 11, en las que se representa la energía total -por cada celda- en función de la distorsión:



**Figura 10:** La energía  $E$  en función de la distorsión  $x$  de la cadena, para un mismo origen  $E(0) = 0$ . En este caso, se hace variar la constante  $k_\sigma$ , que afecta al movimiento según la dirección longitudinal. Se observa como mayores valores de  $k_\sigma$  se oponen a la distorsión, desapareciendo las posiciones de mínima energía a ambos lados de la curva.

De esta manera, se observan dos tipos de curvas, aquellas en las que la posición  $x = 0$  tiene un mínimo de energía y aquellas en las que tiene un máximo -relativo-. En el primer tipo, la configuración con  $x = 0$  sería la más estable, y por tanto no se produciría la distorsión Peierls. Tan solo el efecto de la temperatura  $T$  permitiría las oscilaciones en torno a esta posición de equilibrio, con vibraciones de los núcleos en torno a su posición de equilibrio, con unos potenciales que, al igual que en estas curvas, resultan armónicos en primera aproximación. El segundo tipo presenta dos mínimos, en las posiciones  $x_{min}$  y  $-x_{min}$ , con un potencial simétrico respecto al centro, y que daría lugar a la dimerización de la cadena. A temperatura  $T = 0$  K el sistema colapsaría a una de estas posiciones equivalentes, si bien para  $T$  suficientemente grandes podría haber saltos entre las configuraciones.

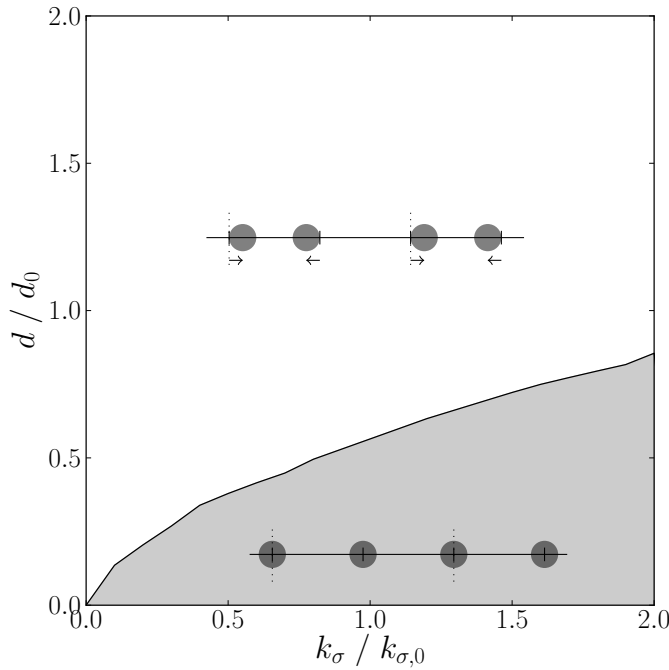
Así, queda de manifiesto como el aumento de la constante elástica  $k_\sigma$  se opone a la distorsión Peierls, con menores diferencias de potencial entre las posiciones  $x$  y  $x_{min}$ . Por el contrario, mayores acoplamientos electrón-red  $d$  favorecen la dimerización de la cadena.



**Figura 11:** La energía de la cadena  $E$  en función de la distorsión  $x$  de la misma. Se hace variar el parámetro  $d$  que caracteriza el acoplamiento electrón-red, observando como mayores  $d$  favorecen la distorsión de la cadena, apareciendo dos posiciones de mínima energía, para  $x \neq 0$ . Se toma el mismo origen  $E(0) = 0$  para todas las curvas.

### 3.2.3 Diagrama de fases

Finalmente, el análisis de la distorsión Peierls se concluye con un diagrama de fases, determinando para qué parámetros se produce una transición, con la dimerización del sistema, y para cuáles no. En particular, se analiza la dependencia con las constantes  $k_\sigma$  y el acoplamiento  $d$ , tal y como se muestra en la figura 12:

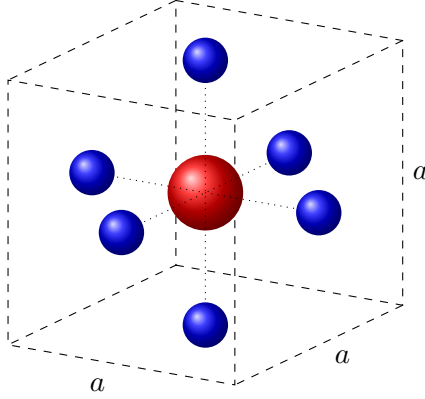


**Figura 12:** Diagrama de fases que ilustra las constantes elásticas  $k_\sigma$  y los acoplamientos  $d$  para los cuales se produce una distorsión Peierls -en blanco- y para los que no se produce -en gris-.

Como ya se sabía, mayores valores de  $d$  favorecen una distorsión Peierls, si bien, cuanto mayores son las constantes elásticas, mayor es el acoplamiento  $d$  que se necesita para producir una distorsión Peierls y la deformación del sistema. Este es un comportamiento similar al que se verá en el caso de polarones, cuya formación también se ve favorecida por el acoplamiento electrón-red.

## 4 Polarones en un sistema cúbico

El segundo sistema que se estudia es el de una red cristalina cúbica. Se propone una estructura con dos tipos de átomos, en la que una serie de núcleos centrales, de mayor tamaño, se encuentran rodeados por 6 ligandos en coordinación octaédrica, tal y como se observa en la figura 13:



**Figura 13:** La red cúbica que se usa para analizar la formación de polarones, mostrando una de sus celdas primitivas, con un parámetro de red  $a$ . Se observa un núcleo central -rojo- de mayor masa atómica  $m_{\ominus} = 60$  u, en coordinación octaédrica con sus ligandos -azul- de menor masa  $m_{\oplus} = 16$  u, y que se encuentran en el centro de las caras.

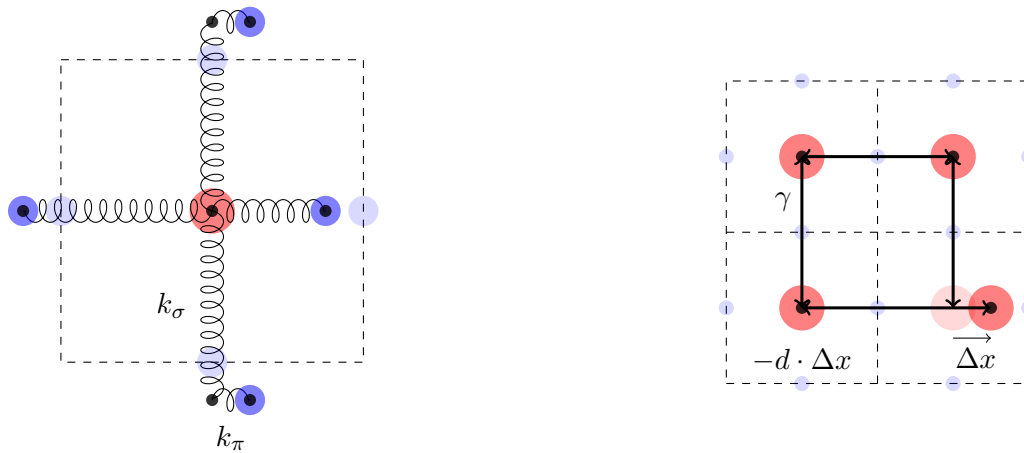
La estructura considerada, similar a la de la perovskita, es la del trióxido de wolframio  $\text{WO}_3$  [62], un material en el que se forman polarones [63, 64] como los estudiados en este trabajo, con la localización del exceso de carga asociado a un electrón de dopado.

Así, esta estructura se dopará con un electrón, que se localizará sobre uno de los núcleos centrales, con la consiguiente distorsión del resto de la estructura cristalina y la formación de un polarón [2].

Con ello, se estudiarán los efectos que la formación de un polarón tiene sobre la geometría del sistema, la concentración de la carga eléctrica y el cambio de la energía de la red. También se analizan las condiciones necesarias para que haya un polarón, observando que valores de los parámetros del sistema favorecen la formación de este. Y, finalmente, se estudiarán las barreras de difusión y formación de estas cuasi-partículas.

### 4.1 Parámetros del sistema

Este sistema, para el que se toma un parámetro de red  $a = 3$  Å, se caracteriza a través de un campo de fuerzas y un modelo de enlace fuerte, al que se añade el efecto del acoplamiento electrón-red y de las interacciones electrón-electrón. Los parámetros principales se ilustran en la figura 14:



(a) El campo de fuerzas, con las constantes de *elongación*  $k_{\sigma}$  y de *cizalla*  $k_{\pi}$ , representadas por una serie de muelles.

(b) El modelo de enlace fuerte, con las interacciones entre los orbitales localizados sobre los núcleos centrales.

**Figura 14:** Los parámetros físicos con los que se caracteriza la red. Véase el texto para una mayor explicación.

Respecto al primer efecto, el del campo de fuerzas, se consideran las interacciones entre primeros vecinos, es decir, entre los núcleos centrales y sus 6 ligandos más próximos. Se tienen dos constantes elásticas, según (9), con las que caracterizar este campo de fuerzas: la primera  $k_\sigma$  afecta a un modo de *elongación*, con un valor por defecto  $k_{\sigma,0} = 4.0 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ , y la segunda  $k_\pi$  se refiere a un modo de *cizalla*, con  $k_{\pi,0} = 0.5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ . Así, aunque a diferencia del modelo de Peierls ahora se permite el movimiento de *cizalla*, sigue siendo la constante  $k_\sigma$  la que tiene una mayor repercusión sobre los fenómenos físicos estudiados.

El segundo efecto es el de un modelo de enlace fuerte, considerando un orbital localizado sobre cada núcleo central, y que, desde el punto de vista del enlace químico, se entienden como orbitales de tipo ‘s’. Estos orbitales, que por defecto se encuentran vacíos, se asocian a la banda de conducción del sistema, en la que se introducirá el electrón de dopado. Se consideran interacciones entre primeros vecinos, que en esta caso son los 6 orbitales de las celdas unidad adyacentes, con una integral de *hopping*, definida en (12), y con un valor predeterminado  $\gamma_0 = 0.3 \text{ eV}$ , que se aplica salvo en aquellos casos en los que se indique lo contrario. A este enlace fuerte se añade el parámetro de acoplamiento electrón-red, que, en este caso, y a diferencia del modelo de Peierls, afecta a la energía *on-site*, según (16) y (17), con un parámetro  $d \equiv d^*$ , y cuyo valor por defecto es  $d_0 = 2.5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ .

Por último, se tendrá en cuenta el efecto de las interacciones electrón-electrón de (18), con unos parámetros  $U = 3.0 \text{ eV}$  e  $I = 1.0 \text{ eV}$ , si bien se trata de dos valores que no afectan a los resultados de esta sección.

Las simulaciones se llevarán a cabo en una supercelda cúbica  $4 \cdot 4 \cdot 4$ , es decir, con 4 celdas unidad por cada lado, y que da un sistema con un total de 256 átomos. Esta decisión, por ahora arbitraria [8], quedará justificada en la sección 4.2.7.

## 4.2 Análisis de resultados

### 4.2.1 Propiedades generales

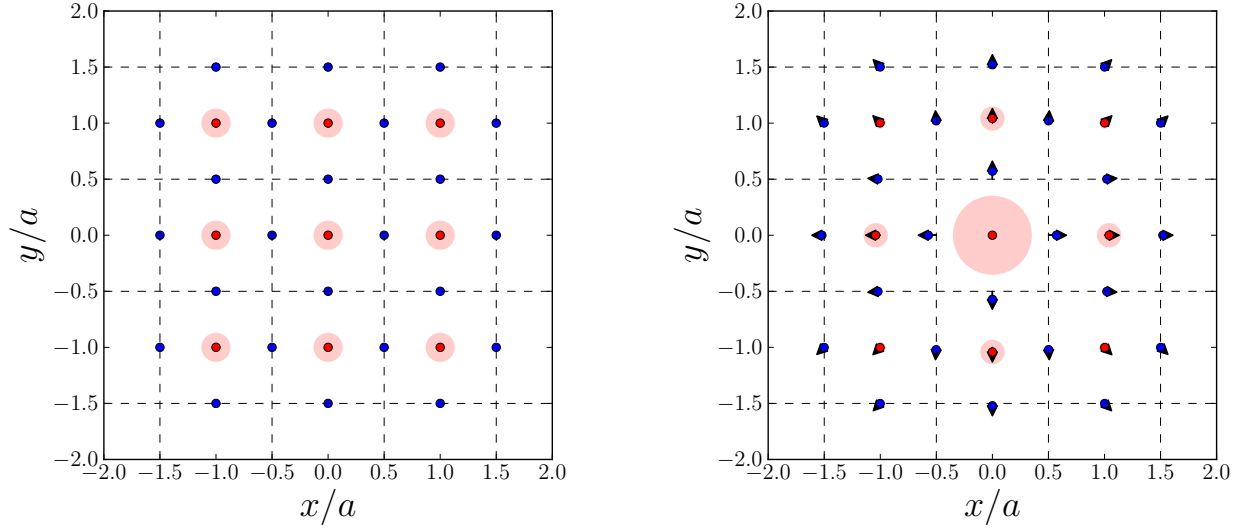
**Distorsión de la red.** La formación de un polarón se analizará, en primer lugar, desde el punto de vista de los desplazamientos de los núcleos respecto a sus posiciones de equilibrio, y de la distribución del exceso de carga, con las fracciones de esta carga que se localiza sobre cada uno de los núcleos. Para ello, en esta parte, se tomarán los parámetros por defecto  $k_\sigma = k_{\sigma,0}$ ,  $\gamma = \gamma_0$  y  $d = d_0$ .

Así se tiene la figura 15, de la página siguiente, en la que se comparan dos escenarios, el primero con los núcleos fijos en una red cristalina perfecta, y el segundo permitiendo una relajación de la geometría, consistente con unos desplazamientos que minimicen la energía total.

Se observa como la formación de un polarón trae consigo dos efectos, estrechamente relacionados entre sí: la localización del exceso de carga y la distorsión de la red cristalina. Respecto al primero, se tiene una carga extra que se localiza, en su práctica totalidad, sobre el orbital extra del núcleo central, con  $|q_0| \simeq 0.95 \cdot e$ . Y respecto al segundo, se tiene una distorsión de los demás núcleos, que tienden a alejarse del exceso de carga, con una distorsión especialmente importante para los ligandos más cercanos, y que decrece para aquellos átomos más alejados.

Por su parte, todas estos aspectos se pueden comprobar con un mayor grado de detalle con la figura 16, también de la página siguiente, en la que se muestran los desplazamientos de los núcleos  $|\Delta x|$  y el exceso de carga  $|q|$  para aquellos núcleos situados según el eje  $x$ .

Además, esta figura permite observar la diferencia entre ambas funciones, con un *rápido* decaimiento del exceso de carga que contrasta al *lento* decaimiento de la distorsión, que afecta notablemente a todos los núcleos de la supercelda simulada, y con unos desplazamientos que no se hacen  $|\Delta x| = 0$  hasta llegar al límite de la misma.

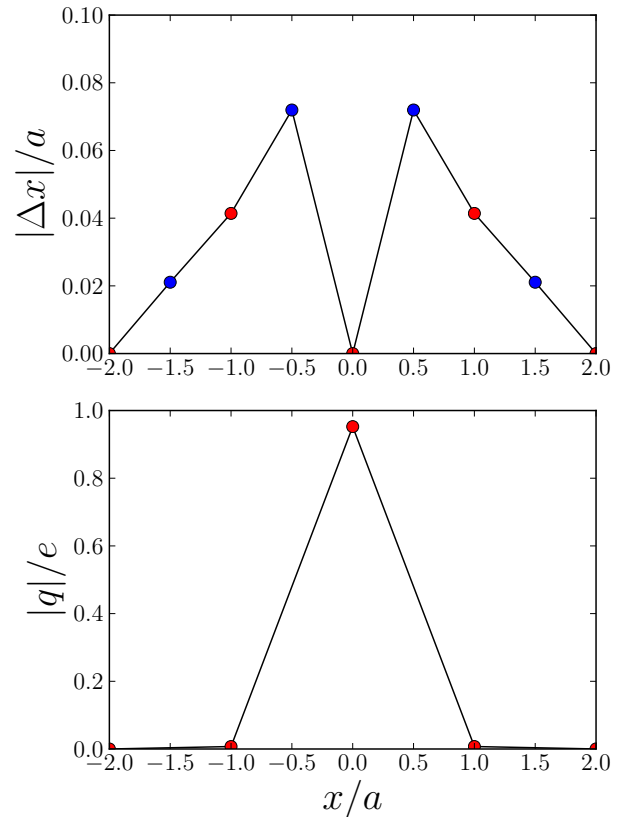


(a) Situación inicial, sin permitir el movimiento de los núcleos, de forma análoga a la figura 13. En esta configuración, la carga se encuentra completamente deslocalizada, dando una energía de  $E_0 = -1.664$  eV.

(b) Permitiendo la relajación del sistema, con la formación de un polarón y la concentración de la carga en torno a un núcleo central, que adquiere un exceso de  $|q_0| \simeq 0.95 \cdot e$ , y con una energía de  $E_1 = -1.844$  eV.

**Figura 15:** La geometría de la red cristalina, con la posición de los diferentes átomos, con los núcleos centrales -rojo- y los ligandos -azul- que se encuentran en el plano  $z = 0$ . En el caso de la geometría relajada, se dan los desplazamientos de cada núcleo respecto a su posición inicial, con unas flechas que indican la dirección en la que se produce esta distorsión. Se dan también las concentraciones de carga, con unos círculos sobre cada núcleo, cuya área que es proporcional al exceso de carga -en valor absoluto- sobre dicho núcleo.

**Figura 16:** Una forma alternativa de visualizar la distorsión de la figura 15(b), correspondiente a la formación de un polarón. Se dan, en valor absoluto, los desplazamientos  $\Delta x$  y las concentraciones de carga  $q$  según el eje  $x$ , es decir, para aquellos núcleos con  $y = z = 0$ . A fin de facilitar el análisis, se han unido estos puntos.



**Cambio de energía.** Por el momento, y de acuerdo a la figura 15, se tienen dos posibles configuraciones del sistema. Ambas constituyen mínimos de la energía total, por lo que, aunque se permitiese una relajación del sistema desde estas posiciones, este no evolucionaría de forma espontánea hacia otra configuración, con una menor energía.

Sin embargo, pese a tratarse de dos mínimos, la configuración de la red no distorsionada, según la figura 15(a), tiene una mayor energía que aquella asociada al polarón, y que se muestra en la figura 15(b). De acuerdo con esto, la configuración de la red sin distorsionar sería tan solo un estado metaestable, en contraposición con el polarón, de menor energía, y que constituye el estado fundamental del sistema.

Así, se tiene la causa física que da lugar a la formación de los polarones, con unos sistemas que, en el cero absoluto, tienen a evolucionar hacia el mínimo de su energía. En concreto, se puede dar la energía de ligadura, definida en (1), y que cuantifica la disminución de la energía del sistema cuando en este se forma un polarón:

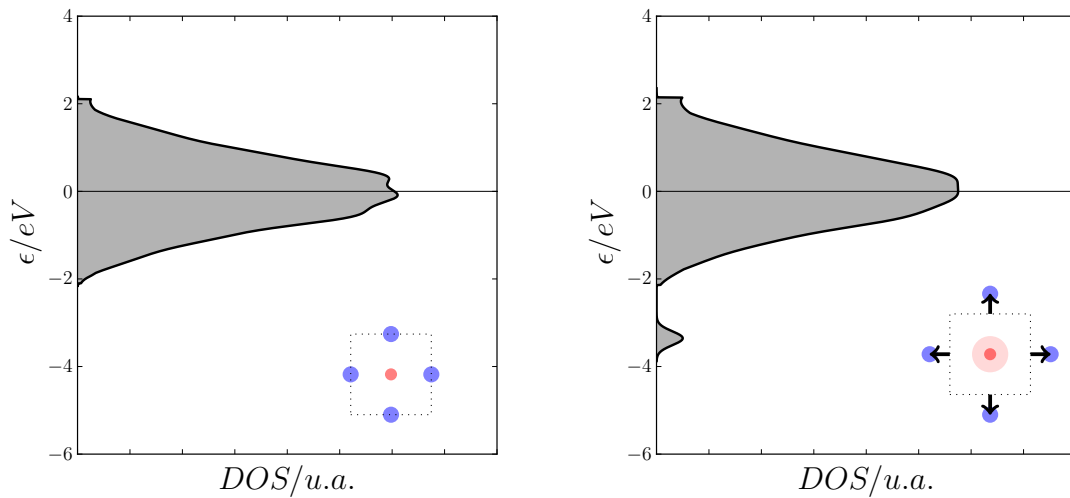
$$E_{lig} = 0.180 \text{ eV}$$

Siguiendo en esta línea, la energía se divide en dos términos, siendo  $E^{(0)}$  la contribución del campo de fuerzas y  $E^{(1)}$  la parte asociada al modelo de enlace fuerte. Los valores de cada uno de estos términos, así como el cambio que sufren cuando se forma un polarón, se recogen en la tabla 1:

		$E_0 / \text{eV}$	$E_1 / \text{eV}$	$E_{lig} / \text{eV}$
Campo de fuerzas	$E^{(0)}$	0.000	1.511	-1.511
Enlace fuerte	$E^{(1)}$	-1.664	-3.355	1.691
Total	$E = E^{(0)} + E^{(1)}$	-1.664	-1.844	<b>0.180</b>

**Tabla 1:** Las energías  $E_0$  y  $E_1$ , para la red cristalina sin distorsionar y el sistema con un polarón, respectivamente. En cada caso, se distinguen las contribuciones energéticas del campo de fuerzas  $E^{(0)}$  y del modelo de enlace fuerte  $E^{(1)}$ , que juntas dan la energía total  $E$ , dado que  $E^{(2)} = 0$  para las interacciones electrón-electrón. Las energías se dan respecto a un mismo origen arbitrario. Préstese especial atención al término  $E_{lig} = E_1 - E_0$ , que indica cómo cambian cada una de las contribuciones con la formación del polarón.

Se observa como el campo de fuerzas se opone a la formación de un polarón, con  $E_{lig}^{(0)} < 0$ , algo que resulta inmediato a partir de la propia del campo de fuerzas. No ocurre lo mismo con la contribución del enlace fuerte, con un término  $E_{lig}^{(1)} > 0$  favorable a la formación del polarón, y que se explicará a través de los diagramas de densidades de estados.



(a) Sin permitir el desplazamiento de los núcleos, en la red sin perturbar.

(b) Permitiendo la relajación del sistema, con la consiguiente formación de un polarón.

**Figura 17:** La densidad de estados  $DOS$  en función de la energía  $\epsilon$ . Obsérvense los estados electrónicos de menor energía, en torno a  $\epsilon \simeq -3.4 \text{ eV}$ , cuando se produce una distorsión de la red cristalina.

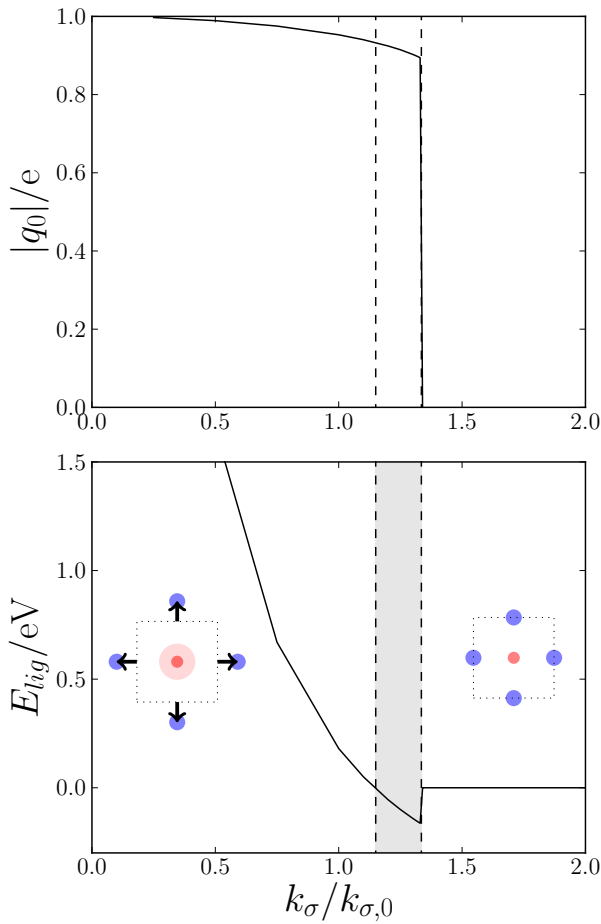
**Densidad de estados.** Se pueden determinar los diagramas de densidades de estados, tanto para la red cristalina sin distorsionar como para aquella en la que se forma un polarón, tal y como se muestra en la figura 17, de la página anterior.

Se observa como la distorsión de la red cristalina acarrea consigo una disminución de la energía de algunos de los estados electrónicos, que pasan a tener una energía por debajo de la banda de conducción. Así, cuando se introduce un electrón extra, este pasará a ocupar el estado de menor energía, que es distinto en cada una de las geometrías. En particular, la disminución de la energía electrónica  $E_{lig}^{(1)}$  se corresponde con el *gap* entre la banda de conducción y los estados de menor energía, surgidos con la formación del polarón.

#### 4.2.2 Dependencia de las propiedades generales con los parámetros del sistema

Una vez se ha observado la formación de los polarones en un sistema con unos parámetros físicos concretos, se tratará de ver cómo cambian sus propiedades al modificar estos parámetros. En particular, se hará variar la constante elástica  $k_\sigma$ , la integral de *hopping*  $\gamma$  y el parámetro de acoplamiento electrón-red  $d$ .

**Constante elástica.** En esta parte se cambia la constante  $k_\sigma$  asociada al campo de fuerzas, en tanto que se mantienen constantes  $\gamma = \gamma_0$  y  $d = d_0$ . La figura 18 muestra la dependencia de las magnitudes características del polarón con  $k_\sigma$ , incluyendo la fracción de la carga extra que se localiza sobre el núcleo central y la energía de ligadura:

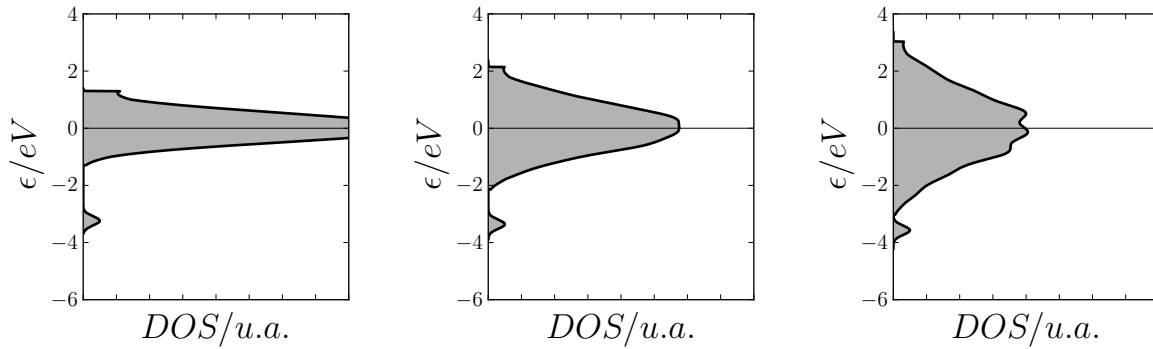


**Figura 18:** El exceso de carga  $q_0$  sobre el núcleo central, así como la energía de ligadura del polarón  $E_{lig}$ , todo ello en función de la constante elástica  $k_\sigma$ , y tomando unos mismos valores de  $\gamma = \gamma_0$  y  $d = d_0$ . Se observan tres comportamientos, que se describen en orden de  $k_\sigma$  ascendentes, primero, y en color blanco, la formación de un polarón, con una energía de ligadura  $E_{lig} > 0$ , luego, la existencia de un estado metaestable, con una localización de la carga extra pero  $E_{lig} < 0$ , y finalmente, en un gris más oscuro, la ausencia de estados polarónicos, sin la localización de la carga extra.

Basándose en la figura 18, queda de manifiesto como unas menores constantes elásticas favorecen la formación de un polarón, con un estado que resulta estable para valores de  $k_\sigma$  suficientemente pequeños, es decir,  $k_\sigma \lesssim 1.15 \cdot k_{\sigma,0}$ . Por el contrario, esta cuasi-partícula deja de formarse para valores suficientemente grandes, con  $k_\sigma \gtrsim 1.34 \cdot k_{\sigma,0}$ . Y se observa también una región intermedia, en la que se forma un estado metaestable, con una concentración de la carga y una distorsión de la estructura cristalina, pero que tiene una energía mayor a la de la red cristalina sin distorsionar, es decir, con  $E_{lig} < 0$ .

Además, para la realización de la figura 18, se han realizado múltiples simulaciones para valores de  $k_\sigma$  ascendentes. Es importante reseñar que estas simulaciones toman como geometría de partida el resultado de la simulación inmediatamente anterior, con lo cual se logra una relajación de la geometría hacia un estado polarónico aun cuando este tenga una energía de ligadura pequeña, o incluso  $E_{lig} < 0$ , como ocurre en los estados metaestables.

**Integral de hopping.** El siguiente parámetro a variar es la integral de resonancia o *hopping*  $\gamma$ . En la figura 19 se observa como este parámetro afecta a la densidad de estados electrónicos, tomando una misma geometría para las tres gráficas:



(a) Tomando un menor  $\gamma = 0.5 \cdot \gamma_0$ . (b) Para el valor por defecto  $\gamma = \gamma_0$ . (c) Tomando un mayor  $\gamma = 1.5 \cdot \gamma_0$ .

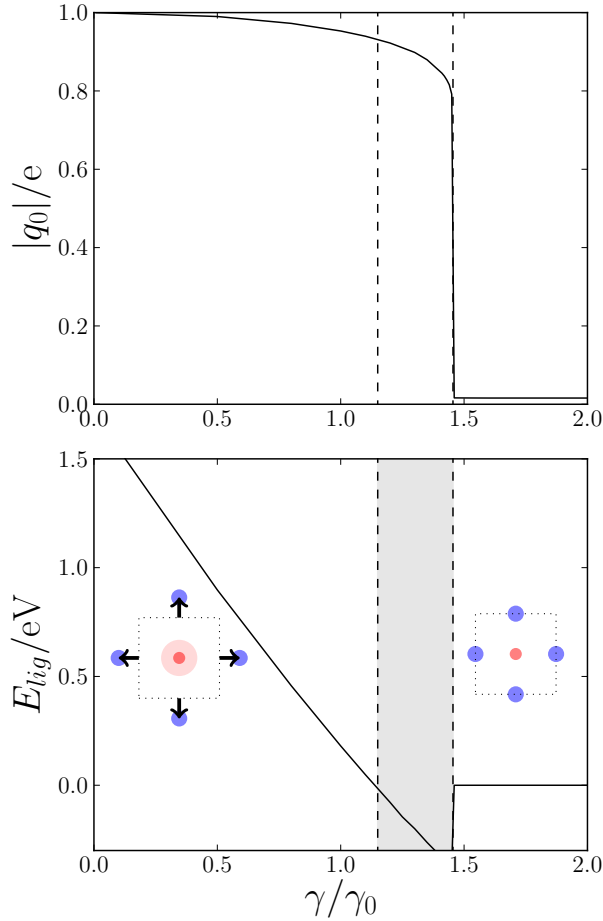
**Figura 19:** La densidad de estados DOS del sistema, en unidades arbitrarias, en función de la energía  $\epsilon$  de dichos estados. Se ha representado para distintos valores de  $\gamma$ , pero para una misma geometría -en particular, la geometría del polarón para  $\gamma = \gamma_0$ - lo cual facilita la comparación de los resultados. Sin embargo, esto no significa que exista un estado polarónico estable -o metaestable- en las tres gráficas, algo que, de hecho, no ocurre para  $\gamma = 1.5 \cdot \gamma_0$ . Esta figura permite observar el efecto de  $\gamma$  sobre la anchura de la banda de conducción.

Se observa como  $\gamma$  modifica la anchura de la banda de conducción, que es proporcional a este parámetro, pero sin afectar a los estados electrónicos de menor energía, asociados a la distorsión de la red que acarrea un polarón. Por ello, mayores valores de  $\gamma$  reducirían la diferencia  $E_{lig}^{(1)}$  entre la banda de conducción y los estados de menor energía, y por tanto se opondrían a la formación del polarón.

Para explicarlo de una forma más rigurosa, se recurrirá a la figura 20, en la que se muestra la concentración de carga sobre el átomo central  $q_0$  y la energía de ligadura para diferentes  $\gamma$ . Nuevamente, para la realización de esta figura, se realizan distintos cálculos, cuya geometría de partida es el resultado de una simulación previa, con un  $\gamma$  inmediatamente inferior, lo cual permite caracterizar los estados de menores energías de ligadura.

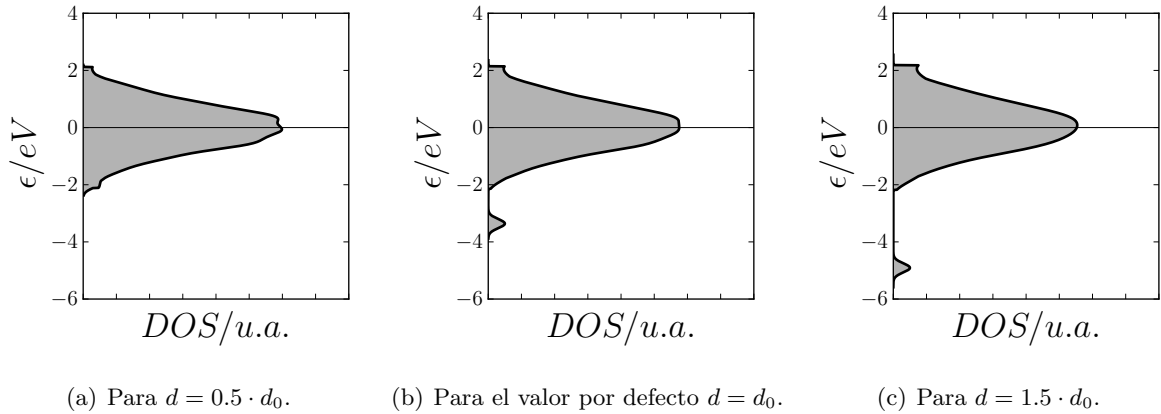
Así, se constata como mayores valores de  $\gamma$  se oponen a la formación del polarón. Más aún, y como ya ocurría en la figura 18, se observan tres regiones. Para  $\gamma \lesssim 1.15 \cdot \gamma_0$  se tiene un polarón estable, en  $\gamma \gtrsim 1.46 \cdot \gamma_0$  no se produce distorsión, y, entre estos dos casos, se tiene un estado polarónico metaestable.





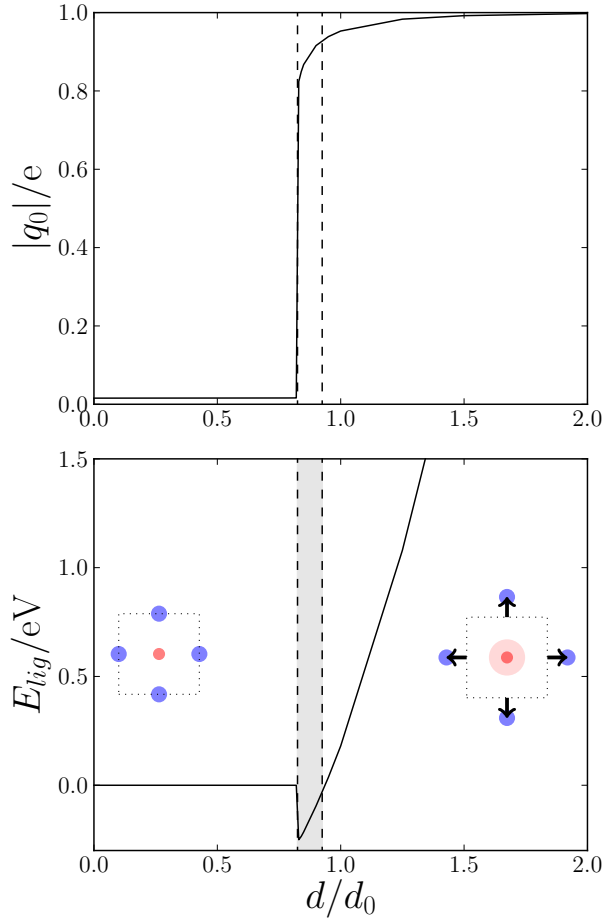
**Figura 20:** Exceso de carga  $q_0$  y energía de ligadura  $E_{lig}$  en función del hopping  $\gamma$ , tomando  $k_\sigma = k_{\sigma,0}$  y  $d = d_0$ . En orden de  $\gamma$  ascendentes, se observan tres regiones, un polarón estable, un estado polarónico metaestable de  $E_{lig} < 0$  y una región en la que no se forma un polarón. Al igual que en la figura 18, los cálculos se realizan tomando la geometría de una simulación con un  $\gamma$  ligeramente inferior, lo que permite observar los estados con unas energías de ligadura menores.

**Acoplamiento electrón red.** El tercer parámetro es el acoplamiento electrón red, cuyo efecto sobre las densidades de estados se muestra en la figura 21, de nuevo, tomando una geometría fija:



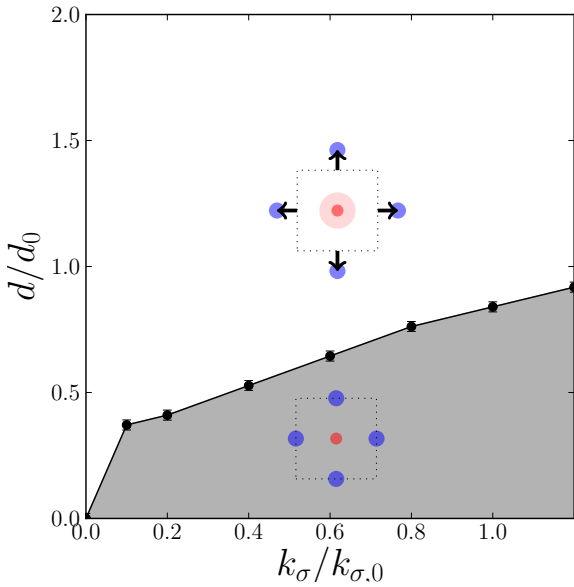
**Figura 21:** La densidad de estados  $DOS$ , en unas unidades arbitrarias, en función de su energía  $\epsilon$ , y para diferentes valores  $d$ . En todos los casos se toma una misma geometría de la red, y se realiza un cálculo sin relajar dicha geometría, por lo que estas gráficas no implican la existencia de un estado polarónico estable o metaestable. Obsérvese la dependencia de los estados electrónicos de menor energía, asociados al polarón, con respecto al acoplamiento  $d$ .

Conforme aumenta  $d$  lo hace la separación  $E_{lig}^{(1)}$  entre la banda de conducción y los estados de menor energía, lo cual favorece la formación del polarón. Esto se comprueba con unos cálculos en los que se permita una relajación de la geometría, y que se muestran en la figura 22, observando como mayores valores de  $d$  repercuten en una mayor localización de la carga extra y una mayor energía de ligadura. De nuevo, se observan las regiones de un polarón estable, para  $d \gtrsim 0.93 \cdot d_0$ , del estado metaestable y de no formación de polarones, para  $d \lesssim 0.83 \cdot d_0$ .



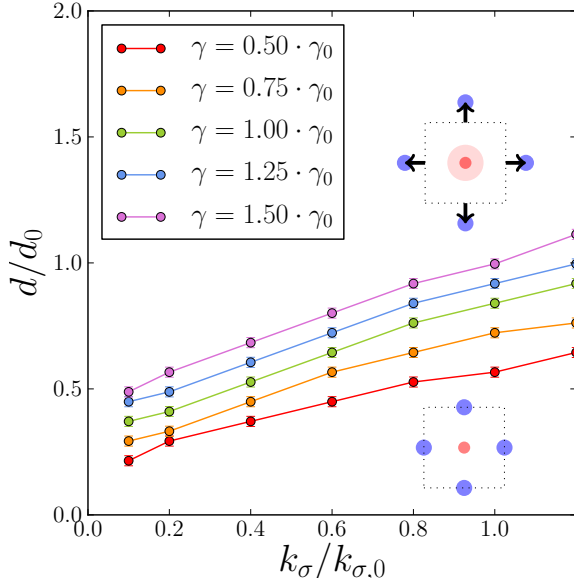
**Figura 22:** La dependencia del exceso de carga central  $q_0$  y la energía de ligadura con el parámetro de acoplamiento electrón-red  $d$ . En orden de  $d$  crecientes, se pasa de una región en la que no se forman polarones a un estado metaestable, para terminar con estados polarónicos estables. Al igual que en los casos anteriores, las simulaciones con las que se realiza esta gráfica toman como geometría inicial el resultado de un paso anterior, para un  $d$  ligeramente superior, a fin de sintetizar los estados de menor estabilidad.

**Diagrama de fases.** Todas estas ideas se pueden sintetizar con un diagrama de fases, en el que se distinguen las zonas en las que se forma un polarón de aquellas en las que no. Así, para un mismo  $\gamma = \gamma_0$ , la figura 23 muestra la relación entre  $k_\sigma$  y  $d$  que da lugar a esta cuasi-partícula:



**Figura 23:** El diagrama de fases para la formación de un polarón, en función de la constante elástica  $k_\sigma$  y el parámetro de acoplamiento electrón-red  $d$ . En blanco, se tiene la zona en la que se forma un polarón, agrupando los estados metaestable y estable, y, en gris, aquella en la que no aparecen tales cuasi-partículas. Se observa como mayores  $d$  favorecen la formación de esta cuasi-partícula, todo lo contrario a  $k_\sigma$ , opuesta a la distorsión de la red.

El mismo concepto se generaliza a diferentes valores de  $\gamma$ , según la figura 24, de la página siguiente. Con todo ello, se pone de manifiesto como mayores  $k_\sigma$  y  $\gamma$  se oponen a la distorsión de la red y la concentración de la carga, mientras el acoplamiento electrón-red  $d$  favorece la formación del polarón.



**Figura 24:** El diagrama de fases, en función de la constante elástica  $k_\sigma$  y el acoplamiento  $d$ , trazando distintas curvas para distintos valores del hopping  $\gamma$ . Los estados polarónicos, ya sean estables o metaestables, aparecen tan solo encima de estas curvas. Esta figura refuerza la idea de que mayores  $\gamma$  se oponen a la formación del polarón.

#### 4.2.3 Barreras de difusión

En esta parte del trabajo se estudia la difusión de los polarones entre dos posiciones equivalentes de la estructura cristalina. Para ello, se recorren distintas geometrías entre los estados inicial y final, con una coordenada  $\lambda$ , y siguiendo el método del *linear path* de la ecuación (28). Nuevamente, se toman los parámetros por defecto  $k_\sigma = k_{\sigma,0}$ ,  $\gamma = \gamma_0$  y  $d = d_0$ .

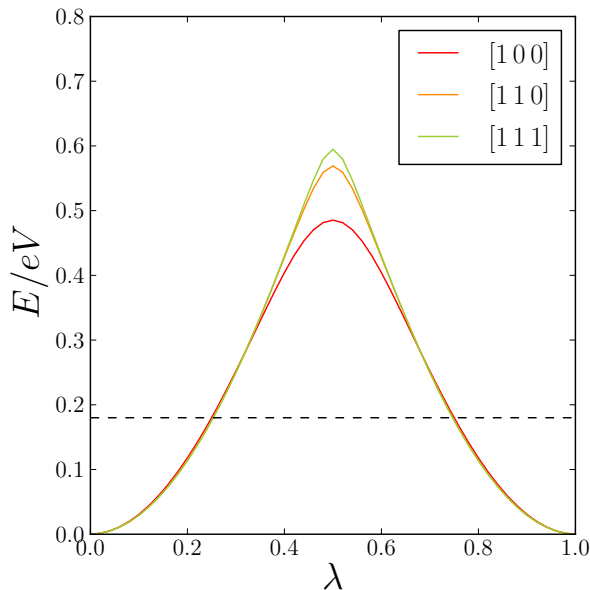
En particular, la figura 26, de la página siguiente, muestra algunas de estas configuraciones para un salto según la dirección  $[100]$ . Esto permite observar el modo en que se distribuye el exceso de carga en cada uno de los pasos, y, de una forma más global, la transferencia del exceso de carga durante este proceso. Este tránsito no se produce de forma uniforme con  $\lambda$ , sino que ocurre principalmente para valores de  $\lambda$  próximos a  $\lambda \sim 0.5$ .

Las barreras de difusión que se obtienen, para diferentes direcciones de transporte  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$ , tal y como se muestra en la figura 25, y que dan las barreras:

$$E_{b,[100]} = 0.485 \text{ eV}$$

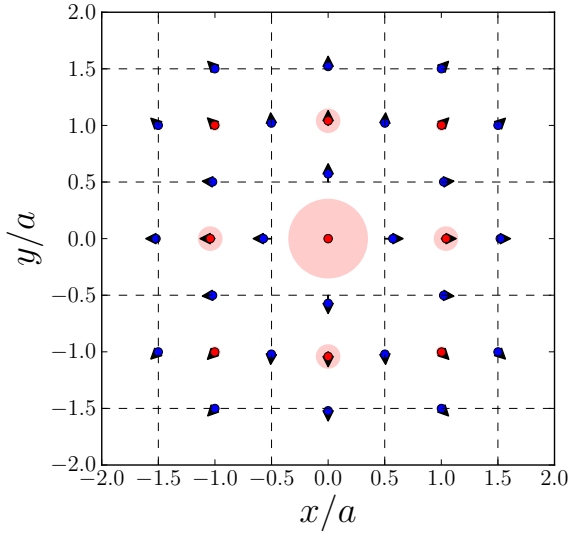
$$E_{b,[110]} = 0.569 \text{ eV}$$

$$E_{b,[111]} = 0.595 \text{ eV}$$

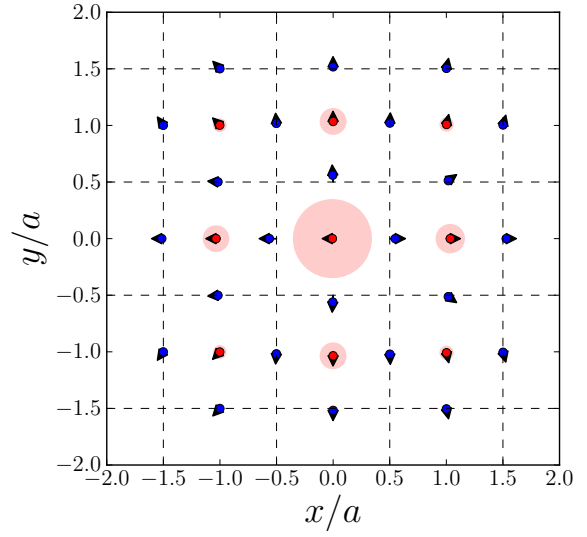


**Figura 25:** Las barreras de difusión, con la energía  $E$  del sistema, respecto a un origen arbitrario, en función de la coordenada  $\lambda$ . El máximo de estas curvas, que se da para  $\lambda = 0.5$ , es la energía de la barrera  $E_{b,ab}$ . Se representa, también, con una línea discontinua, la energía de ligadura del polarón, y que en este caso es menor que las barreras de transporte, una cuestión que se abordará más adelante.

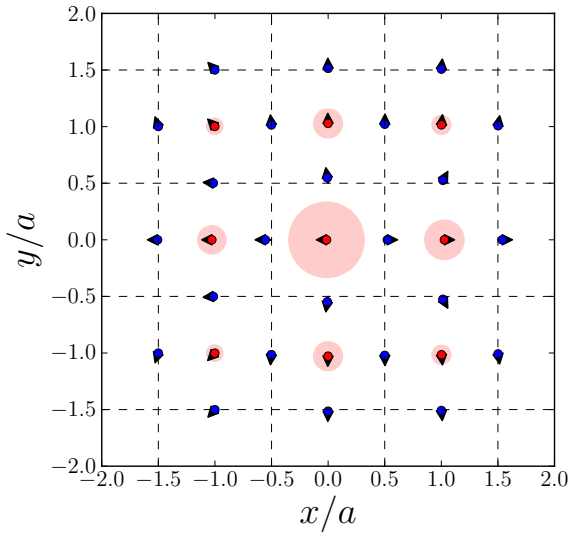
Se pone de manifiesto como la difusión tiene lugar, principalmente, según la dirección  $[100]$ , es decir, entre aquellos núcleos más próximos, en tanto que el transporte *en diagonal* requiere superar una mayor barrera de potencial.



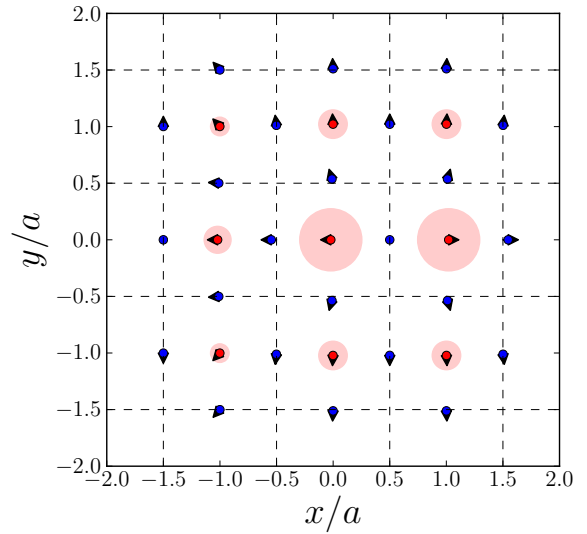
(a) Para  $\lambda = 0$ , en la configuración inicial.



(b) Para  $\lambda = 1/6 \simeq 0.17$ .



(c) Para  $\lambda = 1/3 \simeq 0.33$ .

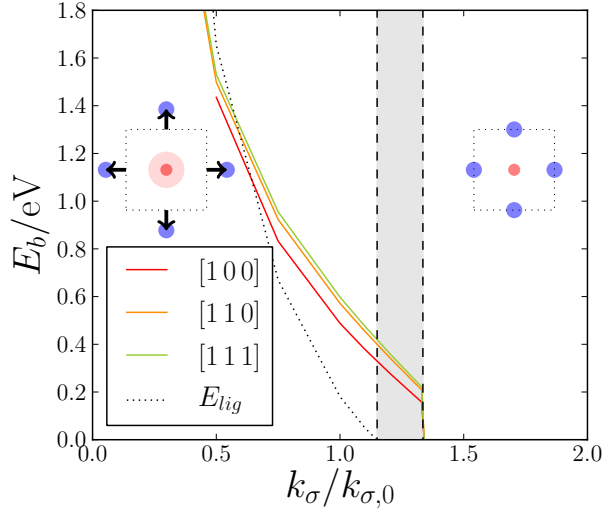


(d) Para  $\lambda = 0.5$ , el punto medio.

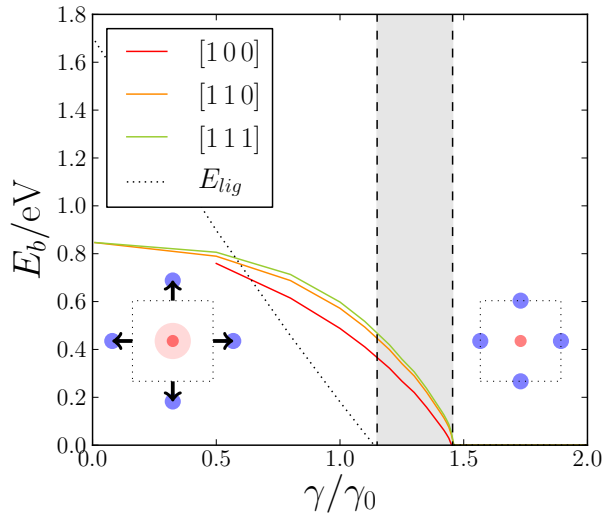
**Figura 26:** La geometría de la red y la concentración de las cargas sobre los núcleos, para diferentes valores de  $\lambda$ . Los resultados para  $\lambda > 0.5$  serían análogos a los mostrados aquí. Las figuras muestran, con flechas, los desplazamientos de los átomos respecto de sus posiciones de equilibrio, así como los excesos de carga sobre cada núcleo, con unos círculos cuya área es proporcional al exceso de carga. Préstese especial atención al modo en que se transfiere la carga de dopado, un proceso que ocurre fundamentalmente en torno a  $\lambda \sim 0.5$ .

#### 4.2.4 Dependencia de las barreras de difusión con los parámetros del sistema

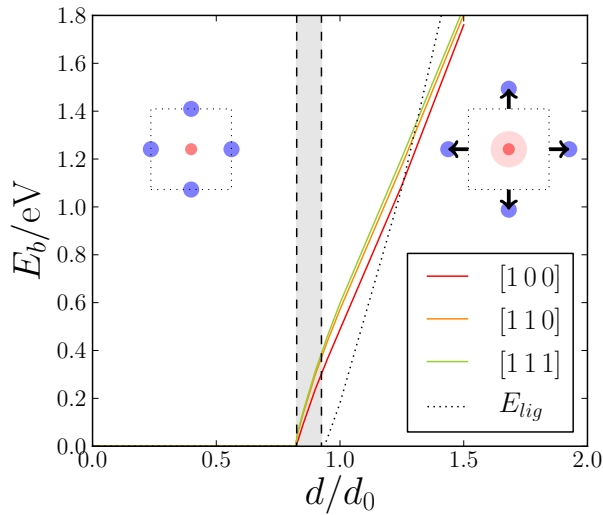
Se estudia como varían las barreras de difusión  $E_{b,ab}$  con respecto a los parámetros característicos del sistema. Para ello, se realizan las figuras 27, 28 y 29, en las que se varían  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$ , respectivamente.



**Figura 27:** La energía  $E_b$  de las barreras de difusión frente a la constante elástica  $k_\sigma$ , asociada al modelo de enlace fuerte. Se da el valor de esta barrera para tres direcciones de la red cúbica. Además, como se ha visto en la figura 18, la energía de ligadura  $E_{lig}$  también varía con esta constante elástica, y es por eso que resulta conveniente representar su valor aquí, algo que se hace con la línea de puntos. Recuérdese que tan solo existe un estado polarónico estable para  $k_\sigma$  pequeños, en la región no sombreada de la gráfica, al que siguen un estado metaestable y una región en la que no se forman polarones, con un color más oscuro. Obsérvese como mayores  $k_\sigma$  hacen disminuir las barreras de difusión.



**Figura 28:** La energía  $E_b$  de las barreras de difusión -para tres direcciones de la red cúbica- en función de la integral de hopping  $\gamma$ . Se representa también, con una línea de puntos, la energía de ligadura  $E_{lig}$ , recordando como, tan solo para  $\gamma$  pequeños existe un estado polarónico estable -zona no sombreada-, seguido por un estado metaestable y una región en la que no se forman polarones -sombreado más oscuro-. Nótese la disminución de las energías  $E_b$  conforme aumenta  $\gamma$ .



**Figura 29:** La energía  $E_b$  de las barreras de difusión -para tres direcciones- frente al parámetro de acoplamiento electrón-red  $d$ . Nuevamente, la energía de ligadura  $E_{lig}$ , dependiente de  $d$ , se representa con una línea de puntos. Nótese el aumento, prácticamente de una forma lineal, de la energía  $E_b$  con respecto a  $d$ .

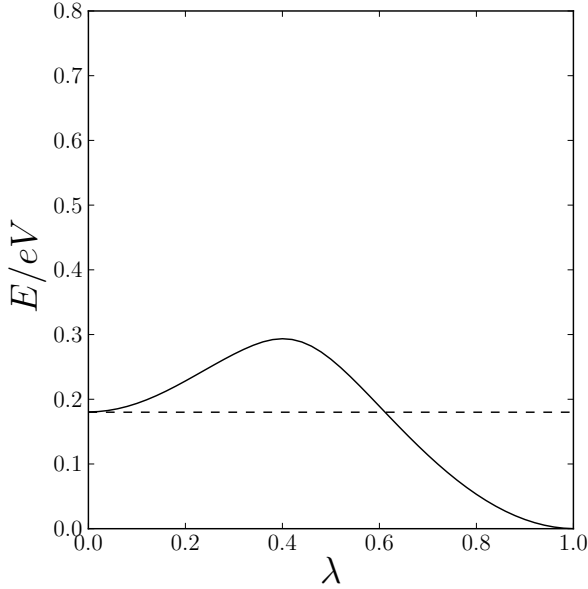
Se pone de manifiesto como mayores valores de  $k_\sigma$  y  $\gamma$  reducen las barreras de difusión, en tanto mayores acoplamientos  $d$  se oponen al fenómeno de la difusión. De manera general, se puede decir que cuanto mayor es la energía  $E_{lig}$ , mayor será la barrera de difusión  $E_b$ , si bien no existe una relación de proporcionalidad, ni tan siquiera una función que permita relacionar unívocamente estas dos variables. Además, existen ciertos conjuntos de parámetros  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$  para los cuales, como era de esperar, se verifica  $E_b \lesssim E_{lig}$ ; mientras que para otros conjuntos, incluyendo el formado por  $k_{\sigma,0}$ ,  $\gamma_0$  y  $d_0$  la barrea calculada a través del *linear path* es  $E_b > E_{lig}$ .

#### 4.2.5 Barrera de formación

Los mismos métodos usados para analizar la difusión se aplican también a la formación de polarones. Así se tiene la figura 30, en la que se muestran las diferentes energías que el sistema atraviesa para el paso de una red cristalina sin distorsionar a una en la que se forma un polarón. Se ilustra así el concepto de barrera de formación, que toma un valor:

$$E_f = 0.113 \text{ eV}$$

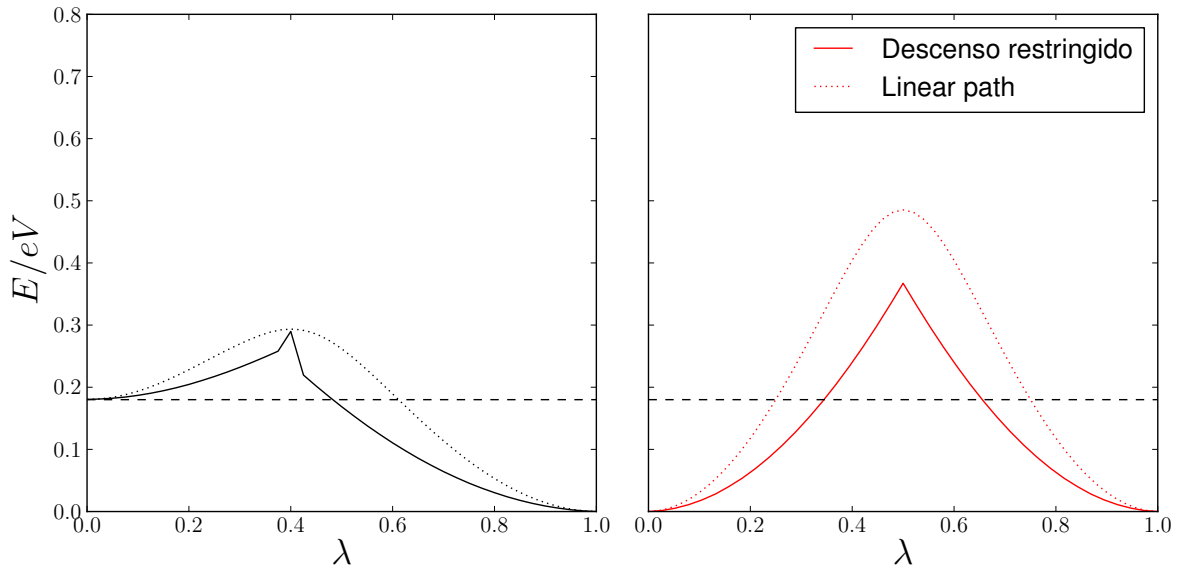
$$E_f + E_{lig} = 0.293 \text{ eV}$$



**Figura 30:** La barrera de formación, con la energía del sistema  $E$  frente a una coordenada  $\lambda$ . Se describe el paso desde una configuración de una red cristalina perfecta, para  $\lambda = 0$ , a una en la que se ha formado un polarón, para  $\lambda = 1$ . La línea horizontal representa la energía de ligadura  $E_{lig}$ .

#### 4.2.6 Descenso restringido: más allá del *linear path*

Una mejor aproximación de las barreras de difusión y de formación se puede obtener yendo más allá del *linear path*, aplicando el método de descenso restringido de la ecuación (27) a los estados dados por (28), con lo que se llega a los resultados de la figura 31:



**Figura 31:** Las barreras de formación y de difusión, con los nuevos resultados del método de descenso restringido -líneas continuas-. A fines comparativos, se muestran también los resultados del linear path -líneas de puntos-, observando como el nuevo método ofrece unos menores valores para la energía. Además, se da la energía de ligadura  $E_{lig}$ , representada por la línea horizontal. Recuerdese que la curva de formación de la izquierda describe el paso de una red cristalina perfecta a una en la que se forma un polarón, con la energía  $E$  dependiente de una coordenada  $\lambda$ . Por su parte, la curva de difusión de la derecha ilustra el salto de un polarón entre dos posiciones equivalentes, según la dirección  $[100]$ .

Se observan dos aspectos esenciales sobre las nuevas curvas, por un lado, estas presentan una discontinuidad en la derivada en el punto de mayor altura de la barrera, y, por otro lado, tienen una energía menor o igual, en todos sus puntos, a la dada por el método del *linear path*. En particular, la tabla 2 permite comparar las alturas de las barreras proporcionadas por ambos métodos:

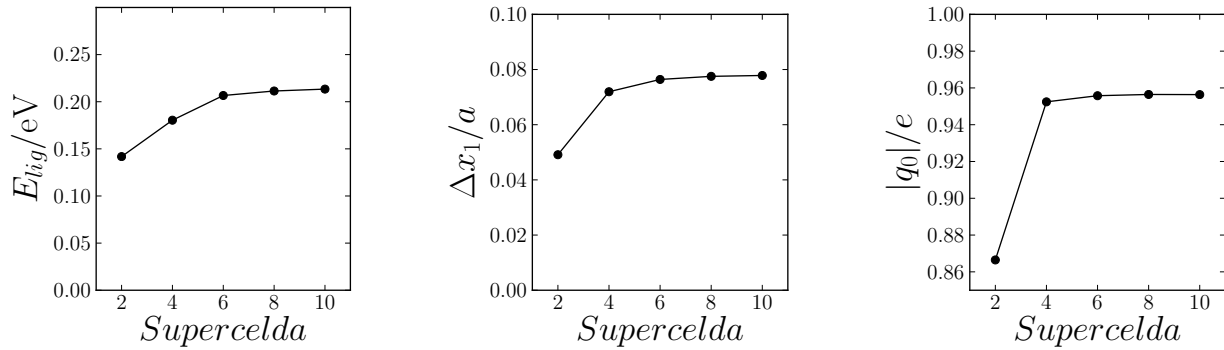
Método	$E_{lig}$	$E_f$	$E_{lig} + E_f$	$E_{b,[100]}$
<i>Linear path</i>	0.180	0.113	0.293	0.485
Optimización restringida		0.110	0.290	0.367

**Tabla 2:** Las barreras de potencial proporcionadas por ambos métodos, tanto para el *linear path* como para la optimización restringida. Se da la barrera de formación  $E_f$ , así como su suma con la energía de ligadura  $E_{lig}$  -independiente de estos métodos-, y la energía de la barrera  $E_{b,[100]}$  para un salto según la dirección  $[100]$ .

De esta manera, mientras que la barrera de formación  $E_f$  que se obtiene a través de ambos métodos es prácticamente la misma -con un cambio similar a la precisión de estas simulaciones-, la barrera de difusión  $E_{b,[100]}$  sufre una importante disminución cuando se aplica el método de optimización restringida.

#### 4.2.7 Convergencia de los resultados

A lo largo de las secciones anteriores, se han realizado simulaciones en una supercelda  $4 \cdot 4 \cdot 4$ . En este apartado, se estudia la convergencia de los diferentes resultados, observando como estos se ven afectados por el tamaño de la supercelda de la simulación. Así, se realizarán cálculos con diferentes superceldas, determinando la energía de ligadura  $E_{lig}$ , el desplazamiento  $\Delta x_1$  del ligando más próximo al exceso de carga, y la fracción de la carga  $|q_0|$  extra que se localiza en el orbital asociado al núcleo central, según la figura 32:



(a) Para la energía de ligadura  $E_{lig}$  asociada a la formación del polarón.

(b) Para el desplazamiento  $\Delta x_1$  del ligando más cercano, según el eje  $x$ .

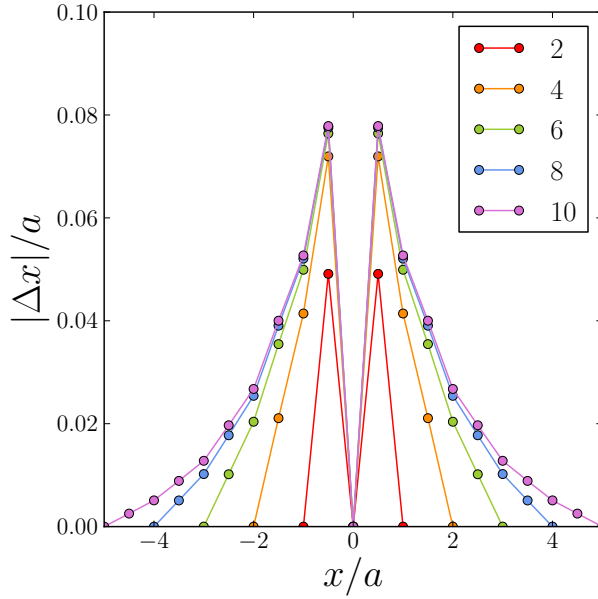
(c) Para el exceso de carga  $|q_0|$  sobre el átomo central.

**Figura 32:** Las magnitudes características del sistema, en función del tamaño de la supercelda en que se realiza la simulación, observando la convergencia de estos resultados con el tamaño del sistema.

Con esta figura, se pone de manifiesto como los diferentes resultados tienden a un valor límite conforme se aumenta el tamaño de la supercelda, un valor límite que se asocia a los sistemas físicos reales, de tamaño infinito. Además, lo que resulta más importante, el valor límite de  $E_{lig}$ ,  $\Delta x_1$  y  $|q_0|$  es similar al que se obtiene con las superceldas  $4 \cdot 4 \cdot 4$ , lo cual corrobora los resultados de este trabajo.

No obstante, desde un punto de vista riguroso, se notará que la convergencia más lenta para las contribuciones  $\Delta E^{(0)}$  y  $\Delta E^{(1)}$  a la energía de ligadura, algo que no ocurre cuando se estudia la suma de estas dos cantidades  $E_{lig} = \Delta E^{(0)} + \Delta E^{(1)}$ . Por ello, cuando se necesiten obtener estas dos contribuciones de forma precisa, como en el estudio de las propiedades ópticas, se recurrirá a mayores superceldas  $6 \cdot 6 \cdot 6$ .

También se puede ver como varía la geometría de la red, algo especialmente interesante, pues las superceldas de menor tamaño solo permiten dar los desplazamientos de los núcleos más cercanos al polarón, mientras que las superceldas de mayor tamaño reflejan la distorsión a mayor alcance. A tal fin, se tiene la figura 33, en la que se muestra el desplazamiento de los núcleos según el eje  $x$ , para todas las superceldas en que se han estudiado los fenómenos de convergencia:

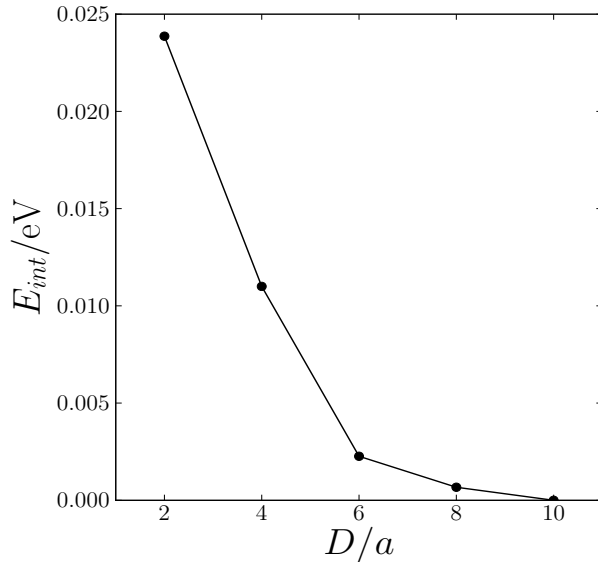


**Figura 33:** El desplazamiento  $|\Delta x|$  de los diferentes átomos según la dirección del eje  $x$ , y en torno al exceso de carga, localizado en  $x = 0$ . Esta distorsión se representa para diferentes tamaños de la supercelda. En cada caso, la función tiene una forma de cola, con un decaimiento más suave cuanto mayor sea la supercelda, y que se extiende hasta el borde de la misma, situado en  $x = D/2$ , para una supercelda  $D \cdot D \cdot D$ .

Por último, estos resultados se emplean para, de forma aproximada, entender las interacciones entre un par de polarones. Para ello, se debe recordar que, cuando se utilizan las condiciones de contorno de Born-von Karman en una supercelda  $D \cdot D \cdot D$ , cada polarón se encuentra rodeado por otros 6 polarones, sus primeros vecinos, todos ellos a una distancia  $D$ . De este modo, se puede asumir que la diferencia entre la energía  $E_{lig}$  que se ha calculado, y el valor  $E_{lig}(D \rightarrow \infty)$  se debe a la interacción entre polarones. Se introduce un potencial de interacción  $E_{int}$  para cada par de polarones, y que se estima de acuerdo con la siguiente expresión, en la que se considera que cada polarón interactúa con 6 primeros vecinos, lo que corresponde a 3 interacciones por celda unidad:

$$E_{int} \simeq \frac{E_{lig}(D \rightarrow \infty) - E_{lig}(D)}{3}$$

Así, la figura 34 muestra este potencial de interacción, observando como los polarones se repelen, con un  $E_{int}$  que decrece con la distancia:

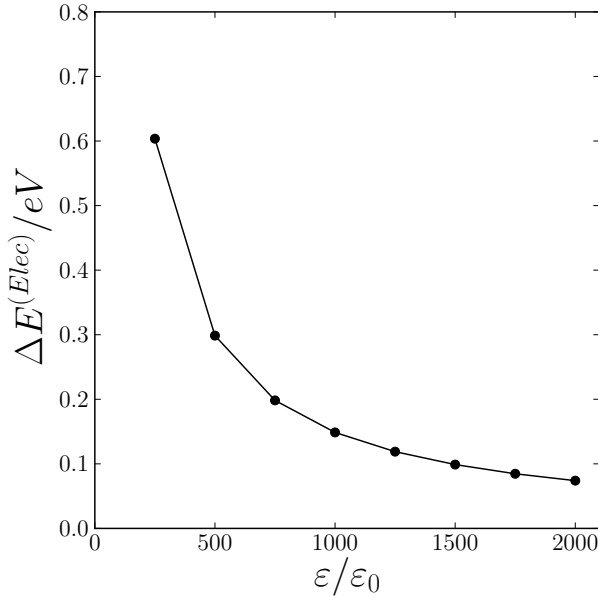


**Figura 34:** El potencial de interacción  $E_{int}$  entre dos polarones, separados una distancia  $D$ , en términos del parámetro de red  $a$ . Para la realización de esta figura se ha asumido  $E(\infty) \simeq E(10)$ . Sería posible determinar este valor  $E(\infty)$  de una forma más precisa con la expresión semi-empírica de la referencia [28], si bien se evitará su uso en este estudio fundamental, al no ser una expresión contrastada. Se observa como los polarones sufren una interacción repulsiva, puesto que la energía de interacción decrece con la distancia, y que llevaría a que estos se distribuyeran uniformemente por la red cristalina, en lugar de tender a agruparse en cúmulos.



#### 4.2.8 Interacciones electrostáticas

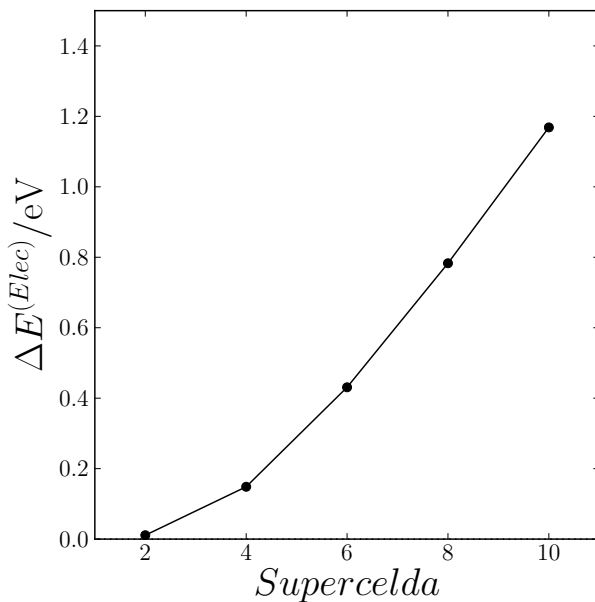
Finalmente, se observa el efecto de las interacciones electrostáticas de largo alcance. Hasta el momento, los cálculos se han realizado con una constante dieléctrica  $\varepsilon = 100\,000 \cdot \varepsilon_0$ , es decir,  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , por lo que no se observa una energía de interacción  $E^{(Elec)}$ . Sin embargo, esta  $E^{(Elec)}$  si puede resultar importante para valores menores de la constante dieléctrica, tal y como se observa en la figura 35, donde se muestra la contribución de la energía electrostática a la ligadura del polarón  $\Delta E^{(Elec)}$ , todo ello para diferentes valores de  $\varepsilon$ :



**Figura 35:** La contribución electrostática  $\Delta E^{(Elec)}$  a la energía de ligadura en función de la permitividad dieléctrica  $\varepsilon$ . Se ha calculado  $\Delta E^{(Elec)} = E_0^{(Elec)} - E_1^{(Elec)}$ , con  $E_0^{(Elec)} = 0$  para la red sin distorsionar y  $E_1^{(Elec)}$  para el sistema en que se ha formado un polarón. Se observa como un aumento de la constante electrostática da lugar a una disminución de la energía electrostática, con una relación del tipo  $\Delta E^{(Elec)} \propto 1/\varepsilon$ . Recuérdese que las simulaciones previas se han realizado con  $\varepsilon = 100\,000 \cdot \varepsilon_0$ , por lo que se encuentran fuera de los límites de esta representación.

Se tiene una relación de proporcionalidad inversa entre  $\Delta E^{(Elec)}$  y  $\varepsilon$ . Las demás contribuciones a la energía de ligadura, debidas al campo de fuerzas  $\Delta E^{(0)}$  y al enlace fuerte  $\Delta E^{(1)}$ , no se ven modificadas por la permitividad  $\varepsilon$ .

Por otro lado, se analiza la dependencia de esta energía con el tamaño de la supercelda de la simulación, fijando para ello una constante dieléctrica  $\varepsilon = 1\,000 \cdot \varepsilon_0$ . De esta manera, se obtienen los datos de la figura 36, en la que se aprecia un aumento de la energía  $\Delta E^{(Elec)}$  con respecto al tamaño de la supercelda, sin llegar a observarse una convergencia de esta magnitud:



**Figura 36:** La contribución electrostática a la energía de ligadura  $\Delta E^{(Elec)}$  en función del tamaño de la supercelda de la simulación. Mayores superceldas dan lugar a mayores valores de la energía, con una relación prácticamente lineal entre las dos magnitudes representadas, y sin llegar a observar una convergencia de la energía para tamaños suficientemente grandes de la supercelda. Nuevamente,  $\Delta E^{(Elec)} \equiv -E_1^{(Elec)}$  da idea de la energía del sistema en que se ha formado el polarón, dado que  $E_0^{(Elec)} = 0$  en la red sin distorsionar.

## 5 Discusión

Resulta interesante realizar una discusión crítica de los resultados que se han obtenido a lo largo de este trabajo, prestando una especial atención a los métodos computacionales que se han aplicado, y a sus posibles limitaciones. Se considerará el efecto de dichas limitaciones sobre los resultados de los polarones, proponiendo futuras líneas de investigación con las que hacer frente a ellas, y con las que proseguir en el estudio de estas cuasi-partículas.

**Distorsión Peierls y comparativa con los polarones.** Comenzado por la cadena unidimensional de Peierls se tienen varios resultados interesantes. En particular, el hecho de que las expresiones teóricas para las bandas -según la ecuación (31)- reproduzcan a la perfección los resultados computacionales -figuras 9 y 8- refuerza la validez de los métodos de segundos principios. Esta garantía será importante para aplicar los métodos a otros sistemas más complejos -polarones-, para los que no hay una expresión teórica con la que comparar.

Otra expresión teórica que se ha determinado es la condición para que se produzca distorsión Peierls, cuya demostración detallada excede los límites de espacio de este trabajo, pero que lleva a la siguiente expresión, análoga a la condición del efecto pseudo Jahn-Teller [60], un caso más general de rotura espontánea de simetría:

$$d^2 > \chi \cdot k_{\sigma} \cdot \gamma \quad (32)$$

donde  $\chi$  es una constante numérica adimensional. Este resultado es perfectamente compatible con el diagrama de fases de la figura 12, donde se ha tomado un único valor de  $\gamma$ .

Se pueden destacar las similitudes entre la cadena de Peierls y el modelo de polarones, y que residen, principalmente, en el mecanismo físico responsable de ambos fenómenos de rotura de simetría: el acoplamiento electrón-red. La elección de unos parámetros análogos para caracterizar los dos sistemas pone aún más de manifiesto estas similitudes.

No obstante, es importante recordar que existen diferencias entre los dos sistemas, algunas de ellas evidentes: cambio de una especie química a dos, paso de una a tres dimensiones, necesidad de un dopado con un electrón extra para que se forme un polarón... Pero si hay una diferencia notable, sobre todo desde el punto de vista de las simulaciones, es la periodicidad del sistema distorsionado. Mientras que en la cadena Peierls se tiene una supercelda formada por dos celdas originales, no existe una periodicidad compatible con un polarón, con una distorsión que idealmente se extiende hasta el infinito. La introducción de una supercelda responde solo a las necesidades de un cálculo computacional, pero no está basada en una nueva periodicidad del sistema, y de ahí que se hayan realizados cálculos de convergencia para comprobar la validez de los resultados, algo que era innecesario en la cadena Peierls.

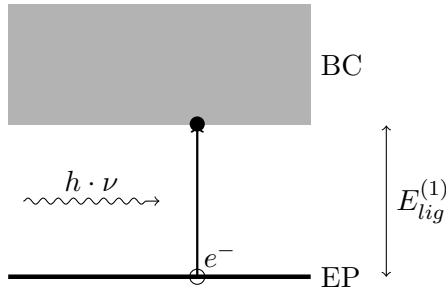
**Polarones en un sistema cúbico: propiedades generales.** Centrándose ahora en el sistema de polarones, se tiene una distorsión de la red cristalina -representada en las figuras 15(b) y 16- que resulta razonable, con un desplazamiento que es más importante para aquellos ligandos más cercanos al polarón, y que decrece con la distancia [2]. Así mismo, el hecho de que la carga de dopado se localice en su práctica totalidad sobre el núcleo central, con  $|q_0| \simeq 0.95 \cdot e$ , es exactamente lo que se esperaba para un polarón de Holstein [5], en el que ya mayoría de la carga se localiza en una región del orden de una celda unidad. En una lectura paralela, esto corrobora la elección de  $k_{\sigma,0}$ ,  $\gamma_0$  y  $d_0$ , pues con estos parámetros se reproduce un polarón de Holstein.

Tras ello, se ha logrado encontrar la causa de la formación de polarones, con una disminución de la energía del sistema y una ligadura  $E_{lig} > 0$ , como indica la teoría [2].

Como comentario técnico, se han buscado nuevos estados polarónicos [21] que fueran mínimos relativos de la superficie de energía potencial PES, además de las dos estados que se contemplan en la

figura 15 -y de aquellos con el polarón en otras posiciones equivalentes de la red-. No obstante, pese al rigor seguido, no se observan otros estados polarónicos, por ejemplo, con un exceso de carga menos localizado, y que, de haberse encontrado, se habrían simulado en una mayor supercelda.

Volviendo a la ligadura del sistema  $E_{lig} > 0$ , es especialmente interesante la descomposición que, gracias a los segundos principios, se puede hacer de las contribuciones a esta ligadura  $E_{lig}^{(0)}$  y  $E_{lig}^{(1)}$ . En especial, los estados electrónicos, tratados con un modelo de enlace fuerte  $E^{(1)}$ , permiten reproducir las propiedades ópticas de los polarones, tal y como se observa en el siguiente esquema, una versión simplificada del diagrama de densidad de estados de la figura 17(b):



**Figura 37:** Esquema con el que ilustrar la absorción de un fotón [11], de energía  $h \cdot \nu$ , cuando este interactúa con un polarón. Así, se producirá una transición electrónica desde un estado polarónico -EP-, de menor energía hasta la banda de conducción -BC-, separada una energía  $E_{lig}^{(1)}$  de este. Se verificará  $h \cdot \nu \gtrsim E_{lig}^{(1)}$ , si bien se debe recurrir a un diagrama de bandas electrónicas para determinar la energía de las transiciones.

De este modo, cuando un fotón -con la energía adecuada- interactúe con un polarón podrá verse absorbido, dando lugar a la excitación de un electrón desde un estado polarónico, de menor energía, a otro estado de la banda de conducción, siendo esta la causa de la absorción observada experimentalmente [21]. Los segundos principios, además, permiten una clara distinción entre la energía de esta transición  $h \cdot \nu \gtrsim E_{lig}^{(1)}$  y la energía de ligadura  $E_{lig}$ . Como es habitual en la física del estado sólido, las transiciones electrónicas se producirán en un tiempo muy inferior a los tiempos característicos de los movimientos nucleares, por lo que no habrá un cambio en la energía del campo de fuerzas durante la absorción, con una  $E_{lig}^{(0)}$  que no interviene en los fenómenos ópticos.

Como apunte técnico, una descripción adecuada de la absorción requiere el uso de diagramas de bandas -también se obtienen a través de segundos principios- que permiten identificar las energías  $h \cdot \nu$  de las transiciones directas, con mayor probabilidad, entre estados con un mismo vector de ondas  $\vec{k}$ .

También se consideran las condiciones que debe cumplir la terna  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$  para que exista un estado polarónico, según las figuras 18, 20 y 22. Estas condiciones resultan lógicas, con un  $k_\sigma$  pequeño que permite una distorsión de la estructura cristalina, en tanto que la dependencia con  $\gamma$  y  $d$  se entiende gracias a los diagramas de densidades de estados electrónicas de las figuras 19 y 21. Desde el punto de vista cualitativo estas condiciones son análogas a las de la distorsión Peierls, pero no así cuantitativamente, cuando los diagramas de fases de las figuras 23 y 24 no cumplen necesariamente la condición de (32) para la formación de un polarón.

Además, el muestreo del espacio de parámetros  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$  permite observar un nuevo régimen, el de los estados polarónicos metaestables, con  $E_{lig} < 0$ . Aún así, pese a lo novedoso del resultado y la escasez de datos con los que comparar, la formación de un estado metaestable resulta perfectamente lógica desde el punto de vista teórico: la superficie de energía potencial PES puede tener dos mínimos relativos, uno para la red cristalina sin distorsionar  $E_0$  y otro para la red en la que se forma un polarón  $E_1$  -y sus posiciones equivalentes-, si bien no se sabe, *a priori*, cual tendrá menor energía. Podrán existir ternas de parámetros  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$  que den lugar a una energía  $E_{lig} = E_0 - E_1 > 0$ , y otras que den  $E_{lig} < 0$ . Y, por supuesto, generalizando esta visión, existen ternas para las cuales la PES solo tiene un mínimo, el de la red cristalina sin distorsionar. Quedaría, como futura línea de investigación, el diseño de materiales cuyos parámetros, calculados a través de primeros principios, hicieran que se englobaran en cada una de estas categorías.

**Polarones en un sistema cúbico: barreras.** Se pueden discutir ahora las barreras de formación y de difusión obtenidas. Los resultados del *linear path* -figuras 25 y 30- son razonables, con unas barreras de difusión simétricas, similares a las de la referencia [8], y menores para los saltos entre posiciones adyacentes que para aquellos saltos entre otras posiciones. Por su parte, la existencia de una barrera de formación  $E_f > 0$  es previsible, si se tiene en cuenta que tanto la red cristalina sin perturbar como el estado polarónico son mínimos de la PES, siendo necesario un *aporte* de energía para abandonar cualquiera de ellos.

Sin embargo, cuantitativamente, al comparar las alturas de las barreras se tiene  $E_f + E_{lig} < E_{b,[100]}$ . Es decir, el salto del polarón requiere una mayor energía si se produce directamente que si lo hace pasando, como punto intermedio, por la estructura cristalina sin distorsionar. Más aún, al pasar por la estructura sin distorsionar, el polarón podría formarse en cualquier otra posición, no necesariamente en una adyacente, algo incompatible con la visión del transporte *a saltos*. Este aspecto se retomará al hablar de las consecuencias de la aproximación adiabática, en esta misma discusión.

Aún así, este resultado motiva el desarrollo de un nuevo método de cálculo de la barrera, de descenso restringido, desarrollado durante este trabajo. Usando este método -ver tabla 2-, el valor de  $E_f$  apenas se ve afectado, mientras que  $E_{b,[100]}$  disminuye, tal y como se pretendía, dando una barrera que, aunque es ligeramente superior a  $E_f + E_{lig}$ , resulta ya más razonable.

Pero, pese a que el nuevo método proporciona mejores resultados numéricos, existe un problema, intrínseco al propio modelo seguido, y es que este método arroja unas posiciones nucleares discontinuas en torno a  $\lambda = 0.5$ , el máximo de la barrera. Esta no es la transición suave esperada desde un punto de vista físico, del movimiento de los núcleos. De hecho, para solventarlo, se debería estudiar el paso entre estas dos configuraciones, trazando una nueva curva de difusión entre las geometrías a ambos lados de la discontinuidad. También se puede recurrir a métodos más sofisticados [58], pero que tendrían un alto coste computacional, incluso con simulaciones de segundos principios.

En cualquier caso, el método de descenso restringido permite cumplir con creces los objetivos de este trabajo. De hecho, el desarrollo de métodos más sofisticados para el cálculo de la barrera pasaría a un segundo plano, cuando, en efecto, sería mucho más importante obtener una expresión con la que pasar de la barrera a una probabilidad de difusión [16] de los polarones, una magnitud que ya se relacionaría con propiedades macroscópicas como la conductividad.

También es razonable la dependencia de las barreras de difusión -figuras 27, 28 y 29- con los parámetros característicos del sistema, siendo lógico que aquellos parámetros que favorecerían mayores localizaciones se opongan a la difusión, pese a que no exista una relación del tipo  $E_{b,dir} \propto E_{lig}$ . Aún así, se observa como hay ternas  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$  para las cuales  $E_{b,[100]} < E_{lig} < E_{lig} + E_f$ , en las que las aproximaciones del modelo de este trabajo serían más razonables, y de ahí el mejor resultado.

**Cálculos de convergencia.** Tras ello, los cálculos de convergencia han permitido constatar la validez de los resultados de este trabajo -según la figura 32-, y que serían similares a los de otras superceldas de mayor tamaño -infinito-. Esto ya era de esperar a la vista de los tamaños usados en otras simulaciones [16, 15], si bien en ellas no se ha hecho una comprobación tan rigurosa como aquí.

Los cálculos en otras superceldas, posibles en virtud de los segundos principios, han permitido profundizar en la distorsión de largo alcance de la red cristalina -préstese atención a la supercelda  $10 \cdot 10 \cdot 10$  de la figura 33-. Pero no solo eso, sino que también permiten entender las interacciones entre polarones, con una fuerza que aumenta conforme estos se acercan, algo previsible, aún cuando no se hayan tenido en cuenta las interacción electrostática entre sus excesos de carga. De esta manera, la interpretación física de las condiciones de contorno ha hecho posible caracterizar las interacciones entre pares de polarones, algo que habría sido inviable de tener que simular una supercelda mucho mayor en la que se engloben dos de estas cuasi-partículas.

**Polarones de hueco.** Una cuestión que ha podido quedar al lector, y que se aborda ahora, es la consideración de polarones de hueco, una vez que todos los sistemas simulados han considerado el dopado con un electrón extra. La simulación de los huecos requeriría un nuevo análisis, prestando atención a la banda de valencia -con unos  $\gamma$  y  $d$  distintos-, y en el que ya se deberían tener en cuenta las interacciones electrón-electrón, lo cual complicaría la interpretación de los resultados. Además, aunque se obtendrían distintos valores numéricos, no se esperan nuevos fenómenos físicos en estos polarones, por lo que la simulación de los mismos carece de interés en este estudio fundamental.

**Efecto de la temperatura.** Con todo lo visto, se pasará a discutir como los diferentes resultados del trabajo se ven afectados por las aproximaciones realizadas. Un primer punto a tener en cuenta es el efecto de la temperatura sobre las propiedades de los polarones. De hecho, mientras que las simulaciones se han llevado a cabo en el cero absoluto, donde el sistema evoluciona hacia el mínimo de energía, los materiales reales se encuentran a  $T > 0$ , evolucionando hacia el mínimo de la energía libre. Desde un punto de vista general, la temperatura da lugar a vibraciones de los núcleos, en el modo de fonones, así como a excitaciones electrónicas, para  $T$  suficientemente elevadas.

Así, mientras que algunas propiedades físicas de los materiales apenas varían con  $T$ , la temperatura juega un papel esencial en la dinámica de los polarones, siendo una variable necesaria para *traducir* las barreras  $E_{b,dir}$  en una probabilidad de difusión [16]. Lo que es más, es la temperatura la que permitiría la formación de los estados metaestables, encontrados en este trabajo, y que tendrían una conductividad doblemente dependiente en  $T$ , al regular tanto el número de estados polarónicos metaestables que se forman como su movilidad  $\mu$ .

También juega un papel crucial en los superconductores de tipo II [19, 20], donde sería de gran interés observar que cambios ocurren a los bipolarones cuando se excede la temperatura crítica  $T_c$ . También sería interesante observar las diferencias entre las estructuras electrónicas de las fases normal y superconductora, todo ello en pos de resolver uno de los grandes desafíos de la física del estado sólido.

Volviendo a la cuestión inicial, existen diferentes técnicas con las que estudiar materiales a una temperatura finita. Por ejemplo, como primeros principios, se tienen los métodos de AFQMC -siglas de *Auxiliary Field Quantum Monte Carlo*- que permiten dar la energía a  $T > 0$  [65], pero que requerirían el muestreo de varias geometrías para dar el efecto de las vibraciones, lo que, unido a su tiempo de cálculo, hace que solo sean aplicables a sistemas de  $N \lesssim 10$  átomos, insuficientes para este trabajo.

Es por ello que el enfoque adecuado para este problema es el de los segundos principios, con unos métodos que pueden adaptarse para contemplar la ocupación de estados electrónicos excitados, y, lo que es más importante, estudiar el efecto de las vibraciones de los núcleos, calculando la energía para distintas posiciones nucleares  $\vec{x}$ , un cálculo especialmente eficiente en SCALE-UP.

Inclusive, los métodos de segundos principios usados aquí incluyen una caracterización de las interacciones entre los dos electrones que forman un bipolarón. Tales interacciones no inflúan en la formación de un polarón, pero sí son importantes en el caso de bipolarones [2], que serían las cuasi-partículas a simular en el caso de los superconductores de tipo II [19, 20].

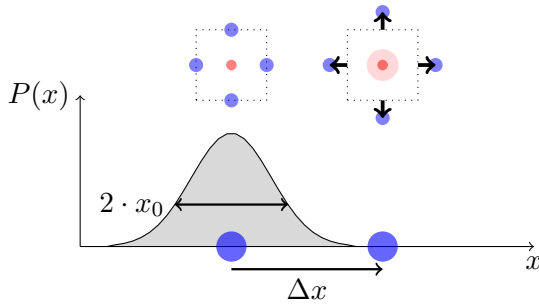
**Aproximación adiabática.** El segundo punto a discutir es el de la aproximación adiabática, en la que se basan todos los cálculos de este trabajo. Pese a que la aproximación adiabática se asume como punto de partida en la mayoría de las simulaciones computacionales, existen métodos que, aunque costosos, permiten ir más allá de la misma. Uno de estos métodos es la teoría de perturbaciones adiabática [33], con una función de onda que se ve afectada por un hamiltoniano dependiente del tiempo, a través del cual se introduce el efecto de los movimientos nucleares. Otro enfoque es el de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo TDDFT, con un potencial efectivo que se ve afectado por la densidad de carga anterior.

Así, aunque estos métodos no se apliquen en este trabajo, sirven para ilustrar los casos generales en los que la aproximación adiabática conduce a errores. Se distinguen tres escenarios principales, primero, los sistemas con núcleos ligeros como el hidrógeno; segundo, los fenómenos de difusión de átomos a través de un determinado material; y tercero, los sistemas que, para una misma geometría, tienen niveles de energía electrónicos próximos [12]. Sin embargo, ninguno de estos escenarios se da en el modelo estudiado, lo que, unido a los resultados razonables que se obtienen, justifica el uso de la aproximación adiabática para el cálculo de las propiedades del polarón cuando este se encuentra fijo en una determinada posición.

No ocurre lo mismo con la difusión, donde las barreras obtenidas llevarían a pensar que el salto se produce con la misma probabilidad a cualquiera de las posiciones de la estructura cristalina, si bien el electrón no se puede *teletransportar* entre posiciones lejanas. Esto se solventaría realizando cálculos más allá de la aproximación adiabática, en los que el electrón de dopado no se adaptaría de forma instantánea a cada una de las posiciones nucleares, proponiendo una generalización de los segundos principios a TDDFT, algo que se deja como una cuestión a resolver en el futuro.

**Efectos cuánticos.** Aunque es un concepto diferente, la aproximación adiabática ha llevado, implícitamente, a la consideración de unos núcleos clásicos, fijos en sus posiciones de equilibrio. Por el contrario, los núcleos reales se comportan cuánticamente, con una determinada probabilidad de encontrarse en una determinada región en torno a su posición de equilibrio.

A fin de cuantificar el efecto de esta vibración del punto cero en torno a la posición de equilibrio, se considerará un ligando de masa  $m_{\oplus}$ , que se mueve bajo un potencial armónico de constante  $\hat{k} = 2 \cdot k_{\sigma}$ . De acuerdo a la mecánica cuántica, y simplificando el problema a una única dimensión, la probabilidad de que este se encuentre a una distancia  $x$  de su posición de equilibrio vendrá dada por  $P(x) \propto e^{-x^2/x_0^2}$ , con una distancia característica  $x_0 = (\hbar^2/m_{\oplus} \cdot \hat{k})^{1/4} \simeq 0.09 \text{ \AA}$ . La densidad de probabilidad se representa en la figura 38, donde se compara con el máximo desplazamiento  $\Delta x$  de estos ligandos cuando se forma un polarón:



**Figura 38:** La densidad de probabilidad de que un ligando se encuentre en una posición  $x$ , en torno a su posición de equilibrio. Se muestra también el máximo desplazamiento  $\Delta x \simeq 0.22 \text{ \AA}$  de este ligando cuando se pasa de una red cristalina sin distorsionar a una en la que se forma un polarón, y que se da para aquellos ligandos más próximos al exceso de carga. Obsérvese como  $P(x) \sim 0$  a una distancia  $\Delta x$  de la posición original.

En este caso, dado que la densidad de probabilidad es prácticamente nula para un desplazamiento  $\Delta x$ , se concluye que es altamente improbable el paso entre estas dos configuraciones por los efectos cuánticos, de modo que la consideración de los núcleos como partículas clásicas está bien justificada. Estos pasos entre configuraciones se conocen como saltos por efecto túnel, y pueden jugar un papel importante para sistemas con ligandos ligeros -hidrógeno- que tendrían mayores valores de  $x_0$ .

**Interacciones electrostáticas.** A continuación se discute el papel de las interacciones electrostáticas de largo alcance, que se han despreciado durante este trabajo, por más que estas fueran las interacciones que, originariamente, en la idea de Landau [3], dieron lugar al concepto de polarón.

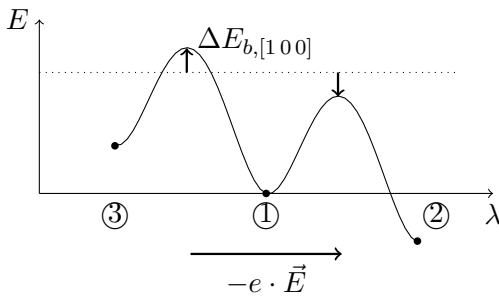
Se observa como, en esta implementación de los métodos de segundos principios, la consideración de tales interacciones solo cambia la energía de ligadura, a la que se añade un término  $\Delta E^{(Elec)}$ . Las demás propiedades no se ven afectadas, y es por ello que, para una misma distribución de las cargas, la energía electrostática verifica  $\Delta E^{(Elec)} \propto 1/\epsilon$ , como se observa en la figura 35. Para lograr una correcta implementación de los efectos electrostáticos se deberían considerar las interacciones de los

iones con los campos eléctricos a través de las cargas de Born [32], algo posible dentro de SCALE-UP. Además, se debería revisar el modo en que se realiza la suma de las energías electrostáticas, a través método de Ewald, a fin de evitar la divergencia de la energía conforme se aumenta el tamaño de la supercelda, patente en la figura 36.

No obstante, no ha sido necesario introducir estas interacciones para realizar un estudio fundamental de un polarón de Holstein, con unas propiedades que se han logrado explicar en virtud del acoplamiento electrón-red, incluso para la distorsión de largo alcance de la estructura cristalina o la interacción entre pares de polarones, según las figuras 33 y 34 respectivamente. Más aún, las interacciones electrostáticas habrían dificultado innecesariamente la extracción de conclusiones, al añadir nuevos parámetros al ya considerado conjunto de  $k_\sigma$ ,  $\gamma$  y  $d$ .

**Conductividad eléctrica.** Finalmente, se considera el efecto de un campo eléctrico  $\vec{E}$  sobre los polarones. Dicho campo dará lugar a un transporte de dichas cuasi-partículas, al que se asocia una determinada conductividad eléctrica. Así, y dadas las simetrías de la red cristalina, se supondrá sin pérdida de generalidad que el se aplica según la dirección  $[100]$ .

En particular, considerando los saltos de los polarones entre las posiciones equivalentes de la red cristalina, es de esperar que los saltos según la dirección de  $-\vec{E}$  resulten más favorables. De hecho, los saltos estarán *asistidos* por la fuerza de Coulomb sobre los polarones, con una carga  $-e$ . Esto se refleja en una disminución de la barrera de difusión en ese sentido, en tanto que se produce un aumento de la barrera según el sentido contrario, tal y como se ilustra en la figura 39:



**Figura 39:** Las barreras de difusión para el movimiento del polarón en un campo eléctrico  $\vec{E}$ . Al tratarse de un polarón electrónico, de carga negativa, se favorece el movimiento según  $-\vec{E}$ . Por ello, la barrera de difusión se ve reducida en  $\Delta E_{b,[100]}$  cuando se produce un salto entre la posición original ① y la posición ②, según el sentido de esta fuerza. Por el contrario, el salto del polarón a ③ resulta menos favorable, con una barrera que aumenta en  $\Delta E_{b,[100]}$ .

Se puede estimar el cambio en la energía de la barrera, suponiendo que, en el punto más alto de la misma, la mitad de la carga del polarón se ha transferido a una nueva posición de la red cristalina, a una distancia  $a$  según la dirección de  $-e \cdot \vec{E}$ , dando una disminución de la energía:

$$\Delta E_{b,[100]} \simeq \frac{e}{2} \cdot a \cdot |\vec{E}| \quad (33)$$

Por ejemplo, para un campo eléctrico  $|\vec{E}| \sim 2 \cdot 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , un valor relativamente elevado y próximo al campo de ruptura de numerosos materiales dieléctricos [66], se tiene  $\Delta E_{b,[100]} \sim 0.003 \text{ eV}$ . Dicho cambio es dos órdenes de magnitud inferior a la propia altura de la barrera, con  $\Delta E_{b,[100]} \ll E_{b,[100]}$ , una condición necesaria para que la expresión (33) sea válida.

Dado que  $\Delta E_{b,[100]}$  es pequeño -incluso si se compara con la energía asociada a la temperatura ambiente  $k_B \cdot T \sim 0.025 \text{ eV}$ -, es de esperar que se sigan produciendo saltos tanto a favor como en contra de  $-e \cdot \vec{E}$ . No obstante, los saltos con una menor barrera de difusión ocurrirán una probabilidad -ligeramente- superior, de modo que, desde un punto de vista global, se producirán más saltos según la dirección de  $-e \cdot \vec{E}$ , con un transporte neto del exceso de carga asociado a los polarones. Y se tiene así el mecanismo responsable de la conductividad eléctrica, que se produce de forma incoherente, tal y como es habitual en los polarones de Holstein [2].

Esta conductividad presenta unas propiedades, diferentes a las asociadas a un metal o a un semiconductor, y que son de gran interés, por ejemplo, en el desarrollo de un memrsitor [17, 18] o en el diseño de baterías [15].

## 6 Conclusiones

Destaca, a modo de síntesis, como se han cumplido los objetivos del trabajo, con un estudio fundamental que permite la comprensión de los fenómenos físicos asociados a los polarones de Holstein.

Se ha logrado caracterizar la interacción de un electrón extra con una estructura cristalina, observando como la localización de dicho electrón puede resultar favorable desde el punto de vista energético. Se identifica el acoplamiento electrón-red como el responsable de la disminución en la energía y, por ende, de la formación de polarones. Más aún, esta interacción está detrás de otros fenómenos físicos, como la distorsión Peierls de una cadena unidimensional, cuyo estudio aporta unos resultados de gran utilidad para entender la formación de polarones.

También se ha caracterizado la difusión de los polarones de Holstein, con sus saltos entre posiciones equivalentes de la red cristalina. Así, se observa la importancia que tiene la barrera de difusión, que permite un estudio cuantitativo de estos saltos, y que logra generalizarse a la formación del polarón, es decir, el paso de una red sin distorsionar a otra con localización de la carga extra. De este modo, se ha dado un marco formal con el que estudiar, desde el punto de vista de los segundos principios, el concepto de energía de activación, frecuentemente empleado en química.

Desde una perspectiva más global, se destaca la aplicabilidad de los métodos de segundos principios al estudio de los polarones, corroborando algo que ya se adelantó, y es que los segundos principios son la herramienta ideal con la que enfrentarse a este problema, destacando sobre simulaciones de primeros principios y experimentos de laboratorio. Se tiene así un ejemplo de la validez de estos métodos, implementados en la herramienta SCALE-UP, mostrando un nuevo escenario en el que conducen a resultados satisfactorios, compatibles con los demás conocimientos previos sobre polarones.

Pero no solo eso, sino que los segundos principios ofrecen un punto de vista privilegiado, al permitir la caracterización de las interacciones entre los componentes de un material, en base a un número reducido de parámetros, para luego identificar aquellos que juegan un papel esencial en las propiedades de los polarones. Este es, de hecho, uno de logros de este trabajo, el haber identificado tres parámetros clave con los que reproducir dichas propiedades, todos ellos con un significado físico claro: una constante elástica  $k_\sigma$ , una integral de resonancia  $\gamma$  y un parámetro de acoplamiento electrón-red  $d$ . Se ha estudiado también como la estabilización del polarón y sus saltos entre posiciones equivalentes se ven afectados por cada uno de los parámetros, llegando a dar un diagrama de fases en el que se observan que ternas de parámetros dan lugar a la formación de un polarón.

Además, en el modelo utilizado no ha sido necesario prestar atención a la naturaleza del enlace químico, dando una visión universal de los fenómenos asociados a los polarones, que se pueden explicar sin recurrir a las propiedades químicas de un material en concreto.

Los métodos de segundos principios permiten el estudio de sistemas de miles de átomos, que, como se ha probado en los cálculos de convergencia, son necesarios para la simulación de polarones. Así mismo, la eficiencia de SCALE-UP permite el uso de técnicas sofisticadas en el estudio de la difusión, como la optimización restringida, corrigiendo los resultados de un método simplista como el *linear path*. Esto es algo novedoso, a lo que se ha prestado especial atención durante el trabajo.

Finalmente, destaca la aparición de algunos resultados inesperados, como la formación de estados polarónicos metaestables. Más aún, se han aportado resultados rigurosos al estudio de estas cuasi-partículas, todo ello en un campo de gran importancia, con potenciales aplicaciones en memristores o superconductividad, y en el que se dejan abiertas múltiples líneas de investigación, como el estudio de las interacciones electrostáticas de largo alcance, la conductividad en presencia de un campo eléctrico, el análisis de los efectos de la temperatura o la formación de bipolarones.



## Referencias

- [1] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Polarons*. Cambridge University Press, 2013.
- [2] D. Emin, *Polarons*. Cambridge University Press, 2013.
- [3] L. Landau, “Über die bewegung der elektronen in kristallgitter,” *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 3, pp. 644–645, 1933. Se trata del artículo original, en Ruso, aunque de valor histórico.
- [4] E. BRITANICA, “Quasiparticle,” [En línea, consulta del 01-05-2018]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/quasiparticle>. 2018.
- [5] J. T. Devreese, “Polarons,” *Encycl. Appl. Phys.*, vol. 14, no. cond-mat/0004497, pp. 383–409, 1996.
- [6] J. Devreese, “Frohlich polarons. lecture course including detailed theoretical derivations,” *arXiv preprint arXiv:1611.06122*, 2016.
- [7] C. Kittel y E. E. Wiley, “Introduction to solid state physics,” 2005.
- [8] S. Loftager, P. García-Fernández, J. Aramburu, M. Moreno, y J. Garcia-Lastra, “Stability and polaronic motion of self-trapped holes in silver halides: insight through dft+ u calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 16, pp. 8509–8524, 2016.
- [9] C. Chen, J. Avila, E. Frantzeskakis, A. Levy, y M. C. Asensio, “Observation of a two-dimensional liquid of fröhlich polarons at the bare srtio 3 surface,” *Nature communications*, vol. 6, p. 8585, 2015.
- [10] T. Holstein, “Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model,” *Annals of physics*, vol. 8, no. 3, pp. 325–342, 1959.
- [11] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, vol. 3. Oxford University Press, 2010.
- [12] F. Jensen, “Introduction to computational chemistry,” 2007.
- [13] D. Emin, “Transport properties of small polarons,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 12, no. 3-4, pp. 246–252, 1975.
- [14] T. Holstein, “Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron,” *Annals of Physics*, vol. 8, no. 3, pp. 343–389, 1959.
- [15] J. M. Garcia-Lastra, J. S. Myrdal, R. Christensen, K. S. Thygesen, y T. Vegge, “Dft+ u study of polaronic conduction in li<sub>2</sub>o<sub>2</sub> and li<sub>2</sub>co<sub>3</sub>: implications for li-air batteries,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 11, pp. 5568–5577, 2013.
- [16] N. Adelstein, J. B. Neaton, M. Asta, y L. C. De Jonghe, “Density functional theory based calculation of small-polaron mobility in hematite,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 24, p. 245115, 2014.
- [17] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, y R. S. Williams, “The missing memristor found,” *nature*, vol. 453, no. 7191, p. 80, 2008.
- [18] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, y K. Szot, “Redox-based resistive switching memories–nanoionic mechanisms, prospects, and challenges,” *Advanced materials*, vol. 21, no. 25-26, pp. 2632–2663, 2009.
- [19] E. Kudinov, “Model of a polaron superconductor,” *Physics of the Solid State*, vol. 44, no. 4, pp. 692–703, 2002.
- [20] A. Alexandrov, “Polaron theory of high-tc superconductors,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 158, no. 3, pp. 337–344, 1989.

- [21] H. Sezen, M. Buchholz, A. Nefedov, C. Natzeck, S. Heissler, C. Di Valentin, y C. Wöll, “Probing electrons in tio 2 polaronic trap states by ir-absorption: evidence for the existence of hydrogenic states,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 3808, 2014.
- [22] H. Sezen, H. Shang, F. Bebensee, C. Yang, M. Buchholz, A. Nefedov, S. Heissler, C. Carbogno, M. Scheffler, P. Rinke, *et al.*, “Evidence for photogenerated intermediate hole polarons in zno,” *Nature communications*, vol. 6, p. 6901, 2015.
- [23] S. Varyukhin y O. Parfenov, “Low-frequency conductivity and polaron transport in the dielectric phase of ybacuo,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 80, no. 5, pp. 936–938, 1995.
- [24] A. Mishchenko, N. Nagaosa, N. Prokof’ev, A. Sakamoto, y B. Svistunov, “Optical conductivity of the fröhlich polaron,” *Physical review letters*, vol. 91, no. 23, p. 236401, 2003.
- [25] J. Tempere y J. Devreese, “Optical absorption of an interacting many-polaron gas,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 10, p. 104504, 2001.
- [26] J. Varley, A. Janotti, C. Franchini, y C. G. Van de Walle, “Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 8, p. 081109, 2012.
- [27] F. Peeters y J. Devreese, “Cyclotron resonance of polarons,” *Physica B+ C*, vol. 127, no. 1-3, pp. 408–410, 1984.
- [28] S. Kokott, S. V. Levchenko, P. Rinke, y M. Scheffler, “First-principles supercell calculations of small polarons with proper account for long-range polarization effects,” *New Journal of Physics*, vol. 20, no. 3, p. 033023, 2018.
- [29] C. Verdi, F. Caruso, y F. Giustino, “Origin of the crossover from polarons to fermi liquids in transition metal oxides,” *Nature communications*, vol. 8, p. 15769, 2017.
- [30] Z. Wang, C. Brock, A. Matt, y K. H. Bevan, “Implications of the dft+ u method on polaron properties in energy materials,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 12, p. 125150, 2017.
- [31] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, y D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [32] P. García-Fernández, J. C. Wojdel, J. Iñiguez, y J. Junquera, “Second-principles method for materials simulations including electron and lattice degrees of freedom,” *Physical Review*, vol. 93, no. 19, p. 195137, 2016.
- [33] G. Rigolin, G. Ortiz, y V. H. Ponce, “Beyond the quantum adiabatic approximation: Adiabatic perturbation theory,” *Physical Review A*, vol. 78, no. 5, p. 052508, 2008.
- [34] C. Fiolhais, F. Nogueira, y M. A. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [35] P. RG y Y. W, *Density Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [36] P. Hohenberg y W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. 864, 1964.
- [37] W. Kohn y L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. 1133, 1965.
- [38] D. M. Ceperley y B. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.

- [39] B. K. Perdew, J. P. y Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [40] A. D. Becke, "A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1992.
- [41] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [42] K. Kim y K. D. Jordan, "Comparison of density functional and mp2 calculations on the water monomer and dimer," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 40, pp. 10089–10094, 1994.
- [43] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. N. Chacalowski, y M. J. Frich, "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 50, pp. 11623–11627, 1994.
- [44] L. M. P. G. P. Wojdel J C, Hermet P y Íñiguez J, "First-principles model potentials for lattice-dynamical studies: general methodology and example of application to ferroic perovskite oxides," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 30, p. 305401, 2013.
- [45] G. H. Wannier, "The structure of electronic excitation levels in insulating crystals," *Physical Review*, vol. 52, no. 3, p. 191, 1937. Se trara del artículo original, de valor histórico.
- [46] N. Marzari, "Maximally localized wannier functions: Theory and applications," *Review of Modern Physics*, vol. 84, no. 4, p. 1419, 2012.
- [47] E. H. Lieb, "The hubbard model: Some rigorous results and open problems," in *Condensed Matter Physics and Exactly Soluble Models*, pp. 59–77, Springer, 2004.
- [48] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963. Se trata del artículo original, de valor histórico.
- [49] A. Szabo y N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Dover, 1996.
- [50] W. Kohn, "Analytic properties of bloch waves and wannier functions," *Physical Review*, vol. 115, no. 4, pp. 809–821, 1959.
- [51] C. J. Pickard, "Real-space pairwise electrostatic summation in a uniform neutralizing background," *Physical Review Materials*, vol. 2, no. 1, p. 013806, 2018.
- [52] J. S. Hub, B. L. de Groot, H. Grumbmuller, y G. Groenhof, "Quantifying artifacts in ewald simulations of inhomogeneous systems with a net charge," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 10, no. 1, pp. 381–390, 2014.
- [53] H. Lee y W. Cai, "Ewald summation for coulomb interactions in a periodic supercell," *Lecture Notes, Stanford University*, vol. 3, no. 1, pp. 1–12, 2009.
- [54] R. K. Wangness, *Campos electromagnéticos*. Limusina, 2016.
- [55] P. García-Fernández, "Scale-up: An implementation of second-principles dft." <https://www.secondprinciples.unican.es/>. Consulta del 20-05-2018.
- [56] R. L. Burden y F. J. D, *Análisis numérico*. Springer, 2005.
- [57] J. A. Snyman, *Practical Mathematical Optimization: An Introduction to Basic Optimiation Theory and Classical and New Gradient-Based Algorithms*. Springer, 2005.
- [58] A. Behn, P. M. Zimmerman, A. T. Bell, y M. Head-Gordon, "Incorporating linear synchronous transit interpolation into the growing string method: Algorithm and applications," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 7, no. 12, pp. 4019–4025, 2011.

- [59] S. Chazallet, *Python 3: Los fundamentos de lenguaje*. Ediciones ENI, 2016.
- [60] D. Emin, *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [61] J. Lewis, A. Lehoczky, y C. Briscoe, “Elastic constants of the alkali halides at 4.2 k,” *Physical Review*, vol. 161, no. 3, p. 877, 1967.
- [62] H. Hamdi, E. K. Salje, P. Ghosez, y E. Bousquet, “First-principles reinvestigation of bulk  $\text{WO}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 24, p. 245124, 2016.
- [63] N. Bondarenko, O. Eriksson, y N. V. Skorodumova, “Polaron mobility in oxygen-deficient and lithium-doped tungsten trioxide,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 16, p. 165119, 2015.
- [64] E. Salje, “Polarons and bipolarons in tungsten oxide,  $\text{WO}_{3-x}$ ,” *European journal of solid state and inorganic chemistry*, vol. 31, no. 8-9, pp. 805–821, 1994.
- [65] Y. Liu, M. Cho, y B. Rubenstein, “Ab initio finite temperature auxiliary field quantum monte carlo,” *arXiv preprint arXiv:1806.02848*, 2018.
- [66] P. A. Tipler y G. Mosca, *Física para la ciencia y la tecnología: Electricidad y magnetismo, luz, física moderna*, vol. 2. Reverté, 2012.

## 7 Apéndice: Implementación y código Python

Para la realización de este trabajo se han desarrollado una serie de programas Python [59], con los que controlar las simulaciones de la herramienta SCALE-UP. El desarrollo de estos programas, por el autor de este trabajo, constituye uno de los puntos de mayor complejidad, si bien es lo que hace posible la obtención de los diferentes resultados asociados a los polarones.

Los diferentes ficheros de código que se han desarrollado se incluyen de forma adjunta a este trabajo. Además, y para garantizar su acceso a cualquiera que lea este documento, se han incluido en un repositorio Dropbox, pudiendo descargarse en el enlace del pie de página <sup>4</sup>. Se puede utilizar cualquier editor de texto, sin necesidad de recurrir a ningún programa específico, para poder abrir y visualizar estos archivos.

Como apunte técnico, cabe decir que con la elección de Python como lenguaje de programación se ha hecho buscando la mayor simplicidad del código, en un contexto donde la eficiencia no resulta importante. En efecto, se puede considerar que las instrucciones Python se ejecutan de forma *instantánea*, y que son los cálculos realizados a través de la herramienta SCALE-UP los que toman un tiempo mayor, afectando al tiempo total de ejecución de los programas.

**Distorsión Peierls.** Los programas una que se utilizan para el estudio de la distorsión Peierls se describen, de forma muy resumida, en la tabla 3:

fun.py	El fichero que recoge las funciones más generales que se usan en los demás programas. Estas funciones permiten generar los ficheros de entrada, ejecutar la simulación de SCALE-UP y leer sus resultados, además de representar los diagramas de bandas y de densidades de estados.
generaDibujos.py	Programa para generar los dibujos de las bandas y las densidades de estados, para distintas distorsiones $x$ , además de para varios parámetros físicos $\gamma$ y $d$ , tal y como se muestra en las figuras 8 y 9.
unaCurva.py	Programa para mostrar como la energía $E$ depende de la distorsión $x$ , todo ello para unos únicos parámetros físicos.
curvas.py	Programa para mostrar como la energía $E$ dependen de la distorsión $x$ , ahora para diferentes parámetros físicos $k_\sigma$ y $d$ .
fases.py	Programa para representar el diagrama de fases de la figura 12, con los parámetros $k_\sigma$ y $d$ en los que se produce la distorsión Peierls.

**Tabla 3:** Breve descripción de los programas o scripts utilizados para el estudio de la distorsión Peierls de una cadena lineal monoatómica.

**Polarones en un sistema cúbico.** Por su parte, la tabla 4, de la página siguiente, muestra los programas utilizados para el estudio de los polarones en un sistema cúbico.

Se destaca como los programas desarrollados resultan de gran utilidad en la simulación de los sistemas de polarones, en especial en lo que respecta al fichero `fun.py`, con el que es posible controlar las simulaciones de SCALE-UP. Además, resultaría inmediato adaptar este código a otros tipos de sistemas, por lo que el trabajo realizado aquí constituiría el punto de partida para las futuras líneas de investigación.

<sup>4</sup><https://www.dropbox.com/sh/wlj8znwobfkwc2/AADoFx4FdKhmCsdFhRqYsxVUa?dl=0>

fun.py	El fichero más importante, con las funciones generales que se usan en los demás programas. Estas funciones permiten escribir los ficheros de entrada, ejecutar la simulación de SCALE-UP y leer sus resultados, así como ofrecer una representación gráfica de estos resultados.
mat.py	Fichero con funciones para operar con las matrices que representan geometrías nucleares y fuerzas.
pintaPrimeros.py	Programa para realizar el estudio de los polarones de la sección 4.2.1.
superficiePotencial.py	Programa para el estudio sistemático de la superficie de energía potencial y la búsqueda de otros estados polarónicos -no se encuentran nuevos estados-.
dos.py	Programa para representar la densidad de estados DOS de distintos $\gamma$ y $d$ .
dependencia.py	Programa para el estudio de las propiedades del polarón y sus barreras de difusión con $k_\sigma$ , $\gamma$ y $d$ .
fases.py	Programa para la realización de los diagramas de fases de las figuras 23 y 24, con las ternas $k_\sigma$ , $\gamma$ y $d$ en las que se forma un polarón.
tra.py	Programa para el estudio de las barreras de difusión a través del método del <i>linear path</i> . En él se definen algunas funciones de utilidad para los demás programas que estudian la difusión.
traNoLineal.py	Programa para el estudio de las barreras de difusión a través del método de optimización restringida. También se utiliza para realizar la figura 31.
traNoLinealAntiguo.py	Programa para el estudio de las barreras de difusión a través del método de optimización restringida, pero ahora usando una variante del método en la que no se utiliza la geometría resultante de un paso anterior para el cálculo del siguiente estado.
formacion.py	Programa para el estudio de la barrera de formación del polarón a través del método del <i>linear path</i> . En él también se definen algunas funciones de utilidad que son utilizadas para el estudio de esta barrera a través de la optimización restringida.
formacionNoLineal.py	Programa para el estudio de la barrera de formación a través del método de optimización restringida.
convergencia.py	Programa para el estudio de la convergencia de los resultados obtenidos conforme se aumenta el tamaño de la supercelda de la simulación. Con este programa también se realizan las figuras 34 y 36.
electrostatica.py	Programa para la realización de simulaciones en las que se tienen en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance, sin imponer $\varepsilon \rightarrow \infty$ .

**Tabla 4:** Breve descripción de los programas o scripts utilizados para el estudio de las propiedades de los polarones en un sistema cúbico.